

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 51. Heft 7.

DER GANZEN REIHE 356. BANDES 7. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG, 1916.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.

(Ausgegeben am 16. Januar 1917.)

Inhalt.

	Seite
1. Hans Cassel. Über Entflammung und Verbrennung von Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen	685
2. Werner Germershausen. Über die Elektronenemission des Calciumoxyds in Gasen und im extremen Vakuum	705
8. E. A. Holm. Über die mittlere molekulare Weglänge unter Berücksichtigung des Molekularvolumens	768

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geb. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleieherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

a
—
R

er
p
B
di
er
ge
lo

ül
D

pl
di
Ga
fir
tic
ho
su

de

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 51.

1. Über Entflammung und Verbrennung von Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen¹⁾; von Hans Cassel.

Inhaltsübersicht: Einleitung. — Beschreibung der Versuchsanordnung. — Die experimentelle Fixierung des Entflammungspunktes. — Die Abhängigkeit der Entflammungstemperatur vom Druck. — Die Reaktionsgeschwindigkeit. — Rückblick auf die Ergebnisse.

Einleitung.

Das Wesen der Explosionserscheinungen hat seit den ersten Untersuchungen Bunsens mit dem Fortschritt der physikalisch-chemischen Methodik durch die Arbeiten von Berthelot, Le Chatelier, Mallard, Vieille und durch die Experimente von Dixon²⁾ eine weitgehende Aufklärung erfahren. Die theoretische Behandlung des Explosionsvorganges in Gasen verdankt ihre bedeutendste Förderung zweifellos Jouguet.³⁾

Als Ergebnis dieser Forschungen steht fest, daß die überraschende Brisanzwirkung explosibler Vorgänge in der Dynamik der Explosionswellen ihre Erklärung findet.

Der Entwicklungsgang, den die Erforschung des Explosionsprozesses genommen hat, ist insofern merkwürdig, als die viel weniger komplizierten Vorgänge bei Explosion von Gasen, welche sich in hydrostatischem Gleichgewicht befinden, derart, daß das explosive Gemisch während der Reaktion jederzeit in allen Teilen chemisch und physikalisch homogen bleibt, kaum Gegenstand experimenteller Untersuchung geworden waren.

Hier besteht also eine Aufgabe für die Wissenschaft, deren Bearbeitung keineswegs vollendet ist.

1) Vgl. die Berliner Dissertation 1914.

2) H. B. Dixon, Phil. Trans. London 200. p. 315. 1903.

3) E. Jouguet, Journ. de Liouville p. 337. 1905; p. 6. 1906.

Die experimentelle Fragestellung muß im Hinblick auf ihre theoretischen Voraussetzungen präzisiert werden.

Es sei erinnert an P. Duhems¹⁾ Vorstellungen über den Reaktionsverlauf, welche auf der Hypothese des „falschen Gleichgewichtes“ beruhen, und an Gedankengänge van't Hoff's in seiner chemischen Dynamik.²⁾

Wir legen unserer Untersuchung die Anschauung vom Wesen der Gasexplosion in homogenen Gemischen zugrunde, die Professor Nernst³⁾ vor einigen Jahren entwickelt hat.

Die Nernstsche Vorstellung beruht auf der Annahme, daß auch bei tieferen Temperaturen niemals ein vollständiger Stillstand der Reaktion zwischen den Komponenten des explosiblen Gemisches eintritt. Unter allen Umständen findet eine Bildung der stabileren Form statt, ohne daß die umgesetzten Mengen immer nachweisbar sind.

Damit ein gleichmäßig temperiertes homogenes Gemisch von explosiblen Gasen seine Homogenität im hydrostatischen Gleichgewicht erhalten kann, ist es erforderlich, daß Änderungen der Zusammensetzung infolge katalytischer Einwirkungen der Gefäßwände ausgeschlossen sind.

Wir betrachten deshalb ein Gemisch, welches sich in einem idealen, gegen äußere Einwirkungen und gegen Wirkungen nach außen vollständig abgeschlossenen Raume befindet oder einen unendlich großen Raum erfüllt. Wenn auch der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich unmerklich von Null verschieden ist, so muß doch infolge der Wärmetönung allmählich eine Steigerung der Temperatur eintreten. Dadurch wird eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, womit wiederum eine Temperatursteigerung verbunden ist. Ein explosives Gasgemisch wird also unter den angegebenen Bedingungen in allmählich beschleunigter Selbsterhitzung nach Ablauf einer endlichen Zeit den stabilen Gleichgewichtszustand erreichen.

Wir betrachten nun den Verlauf der chemischen Reaktion, soweit die Gegenreaktion vernachlässigt werden kann.

1) *Mécanique Chimique* I. II.

2) *Vorlesungen über theoret. u. physikal. Chemie* I. p. 231, 244. 1901.

3) Vgl. K. G. Falk, *Journ. Amer. chem. soc.* 28. p. 1517. 1906 u. K. G. Falk, *Ann. d. Phys.* 24. p. 450. 1907.

Das Volumen des Gasgemisches werde konstant gehalten. Bei einem beliebigen Drucke sei T die Temperatur des Gemisches; die Konstante k der Reaktionsgeschwindigkeit sei eine stetige Funktion der Temperatur allein, welche mit wachsender Temperatur stets zunimmt; t bedeute die Zeit.

In einem beliebigen Anfangsstadium ist dT/dt und mithin dk/dt entweder < 0 oder $= 0$ oder > 0 .

Im ersten Falle sowie im Grenzfalle der isothermen Reaktion kann der chemische Prozeß nicht als explosiv bezeichnet werden.

Ist $dk/dt > 0$ und wäre außerdem $d^2k/dt^2 < 0$, so führte die mit zunehmender Erwärmung wachsende Abkühlung wieder zu konstanten und schließlich zu kleineren Werten von k zurück.

Wenn anfänglich $dk/dt > 0$ und $d^2k/dt^2 > 0$ oder $= 0$ ist (und wenn dk/dt bis zu Temperaturen, bei denen die Gegenreaktion wirksam zu werden beginnt, positiv bleibt), so verläuft die Reaktion mehr oder weniger stürmisch; das Gemisch ist in seinem Anfangszustand explosibel.

Der Zustand eines (explosiblen) Gemisches, der dadurch ausgezeichnet ist, daß dk/dt oder dT/dt von Null zu positiven Werten übergeht, wollen wir einen *Entflammungspunkt* des Gemisches nennen und die zu ihm gehörige Temperatur seine *Entflammungstemperatur*.

Entflammung eines Gemisches kann eintreten, sobald die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung von dem Gewinn an Reaktionswärme überwogen werden.

Die während der Reaktion im Raumelement Q des Gases entwickelte Wärmemenge ergibt sich unter Anwendung des Grundgesetzes der chemischen Dynamik:

$$\Delta Q = k q C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots d\tau.$$

Die Gleichung:

$$(1) \quad \int Q d\omega = \int k q C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots d\tau > 0$$

stellt eine für den Eintritt der Entflammung notwendige, aber keineswegs hinreichende Bedingung dar. Hierbei bedeuten $d\omega$ das Oberflächenelement der das Gas einschließenden Wand, q die molekulare Reaktionswärme, C_1, C_2 die Konzentrationen der reagierenden Substanzen, n_1, n_2 die Molzahlen.

Daraus geht hervor, daß die *Entflammungstemperatur* bei *Vergroßerung des Gasdruckes niedriger* werden muß.

Die Menge aller Entflammungspunkte eines Gemisches bildet in der Druck-Temperatur-Ebene die *Entflammungskurve* bei konstantem Volumen, durch welche die Grenze der Explosionsfähigkeit des Gemisches angezeigt wird.

Der Entflammungspunkt muß von der *thermischen Leitfähigkeit* des Gemisches wie auch von der Größe der umgebenden Flächen abhängig sein. Die *Entflammungstemperatur* muß *um so höher* liegen, *je kleiner das Volumen* des eingeschlossenen Gases ist.

Auf Grund dieser Definition des Entflammungspunktes erscheint seine experimentelle Bestimmung durchführbar.

Wir wollen nach dem Vorschlage von Professor Nernst die Entflammung durch adiabatische Kompression des Gemisches herbeiführen. Auf diesem Wege wird die Bedingung, alle Teile des Gemisches gleichzeitig zur Entflammung zu bringen experimentell am besten befriedigt. Hierbei besteht auch der Vorteil, daß die Gefäßwände wegen der Kürze der Kompressionsdauer eine niedrige Temperatur behalten und deshalb katalytische Einflüsse nicht störend wirken können.

Schon K. G. Falk¹⁾ hatte nach dieser Methode auf Anregung von Prof. Nernst die Entflammungstemperaturen von Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen festzustellen versucht. Indessen muß seine Arbeit aus mehreren Gründen als unzulänglich gelten. Insbesondere hatte Falk, indem er die Forderungen der Nernstschen Theorie mißverstand, über die Abhängigkeit des Entflammungspunktes vom Druck noch keinen Aufschluß erbracht.

Hr. Professor Nernst hielt deshalb die Erneuerung der Untersuchung für wünschenswert.

Bei der experimentellen Durchführung wurde auf direkte Druck- oder Temperaturmessung verzichtet. Daher mußte für die Berechnung der Entflammungstemperatur eine Gleichung der Zustandsänderung des Gasgemisches zugrunde gelegt werden.

Setzt man die Gültigkeit der Gesetze für ideale Gase auch bis zu den ziemlich hohen Drucken (70 Atm.), die bei manchen Gemischen zur Entflammung notwendig sind, voraus

1) K. G. Falk, l. c.

und nimmt an, daß der Kompressionsvorgang rein adiabatisch verläuft, so ist, wenn h den Abstand des Stempels bestimmt:

$$(2) \quad T = T_0 \left(\frac{h_0}{h} \right)^{K-1}.$$

Wir berücksichtigen, daß $K-1 = R/c_v$ eine Funktion der Temperatur ist, und zwar dürfen wir c_v auf dem Kompressionswege, d. h. in dem Intervall von 273° bis 1000° abs. als lineare Funktion in der Form $c_v = a + \beta T$ darstellen.

Unter dieser Voraussetzung folgt aus der Gleichung des 1. Hauptsatzes:

$$0 = c_v dT + RT \frac{dh}{h}$$

das Kompressionsgesetz in der Gestalt:

$$(3) \quad T = T_0 \left(\frac{h_0}{h} \right)^{\frac{R/a}{\alpha} - \frac{\beta}{\alpha} (T - T_0)}.$$

Wir setzen innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturen im Anschluß an die Beobachtungen von Pier¹⁾ für die wahre spezifische Wärme bei konstantem Volumen:

$$C_{v,H_2} = 4,504 + 0,0009 T,$$

$$C_{v,O_2} = 4,654 + 0,0009 T,$$

$$C_{v,H_2O} = 5,819 + 0,0009 T.$$

Die Versuchsanordnung.

(Vgl. die Apparatskizze Fig. 1.)

Als Explosionsraum diente ein schon von Falk benutzter Stahlzylinder mit einem inneren Durchmesser von 4,41 cm. Im Bodenabstand von 17,5 cm befand sich eine mit Gewinde versehene Füllöffnung, welche durch den vorbeigeschobenen Kompressionsstempel verschlossen wurde. Die Dichtung des Stempels bestand aus Lederringen, welche in vier Rillen um den Fuß des Stempels gelegt waren. Als Schmiermittel wurde Paraffinöl benutzt.

1) M. Pier, Zeitschr. f. Elek. 15. p. 536. 1909.

Der Kopf des Stempels wurde von zwei Führungsstangen geleitet, die auf dem Bodestück des Zylinders fest verschraubt waren. Über das Ende der Stangen wurden zwei starke Pufferfedern geschoben und mit Schraubenmuttern befestigt. Dadurch wurde verhindert, daß der Stempel nach der Explosion aus dem Zylinder herausgeschleudert werden konnte.

Auf einer Führungsstange wurde das Volumen O und das Anfangsvolumen V_0 entsprechend dem Bodenabstand

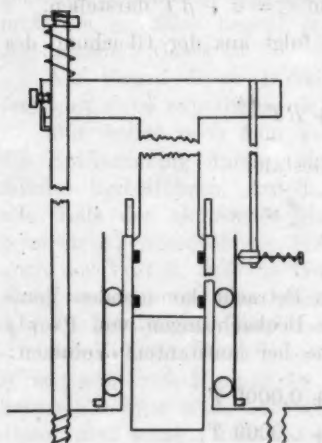


Fig. 1.

$h = 14,09$ cm markiert, von dem bei allen Versuchen ausgegangen wurde. — Der Fehler bei der Einstellung in die Anfangslage betrug etwa 0,01 cm.

Die Füllung des Zylinders mit dem zu untersuchenden Gemisch erfolgte nach sorgfältiger Reinigung der Zylinderwandungen, indem zuerst die Luft von dem hindurchströmenden Gase verdrängt wurde. Darauf wurde mit Hilfe einer Ölpumpe gründlich evakuiert und nach einer Vorspülung das explosive Gemisch eingeleitet.

An die Gasleitung war ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr angeschlossen, so daß an der Niveaudifferenz sowohl das Vakuum als auch Überdrucke bis zu 3 Atm. abgelesen werden konnten.

Da bei unserer Untersuchung des hydrostatischen Explosionsvorganges ein registrierendes Manometer nicht zur Anwendung kommen sollte, bevor nicht reichere Erfahrungen gesammelt waren, so mußte wenigstens der Gang des Kompressionsstempels auf einer rotierenden Trommel fixiert werden.

Die Registriervorrichtung, d. h. Schreibstift und rotierende Trommel, muß gegen die beim Aufschlagen des Gewichtes unvermeidlichen Erschütterungen in sich fest bleiben. Dies wurde in vollkommener Weise dadurch erreicht, daß die Trommel in Kugellagern koaxial um den Explosionszylinder gelegt wurde.

Die Trommel hatte einen Umfang von 35,2 cm und eine Höhe von 18,5 cm; sie wurde durch einen Elektromotor in Umdrehung versetzt. Für die Regulierung der Geschwindigkeit war durch ein gußeisernes Schwungrad Sorge getragen.

Die Umdrehungsgeschwindigkeit wurde von einer elektromagnetisch angeregten Stimmgabel (435 Schwingungen/sec) registriert, welche parallel zur Rotationsachse an der Trommel vorbeigeführt werden konnte.

In der Höhe der Füllöffnung des Zylinders befand sich in der Trommelwand ein ca. 1,5 cm² weites Loch, durch das ein Eisenrohr mit Gewindeansatz hindurchgesteckt und gasdicht in den Zylinder eingeschraubt werden konnte.

Nach der Füllung des Zylinders mit dem explosiblen Gemisch wurde die Trommel mit einem weißen Papierstreifen umklebt (Kanzlei 3a), der bei langsamer Rotation von einer Leuchtgasstichflamme (das Gas wurde durch Terpentinöl geleitet, um die Rußwirkung zu erhöhen) geschwärzt und nach Aufnahme des Diagrammes mit „Fixativ“ benetzt.

Als Schreibstift diente ein Stahlbolzen von 1 mm Durchmesser, der in einer Messingbohrung ohne merklichen Spielraum verschieblich war und durch eine passend ausbalancierte Spiralfeder gegen das berußte Papier gedrückt wurde. Diese Schreibvorrichtung war an einem starken eisernen Arm befestigt, der in den Kopf des Stempels eingelassen war.

Die Kompression der explosiblen Gase wurde durch die Wucht fallender Gewichte bewirkt, welche zwischen zwei starken Führungsschienen auf einem Gleitschuh festgeschraubt wurden. Der Gleitschuh war mit zwei Bremsklötzen versehen, die durch Schrauben mit langen Hebelarmen gegen die Fläche der T-Schienen gepreßt, das Gewicht in jeder Höhenlage sicherten. Die Gewichte wurden mit Hilfe eines Flaschenzuges emporgehoben und durch eine Auslösungsvorrichtung zu Fall gebracht.

Das Aufschlagen der Gewichte auf den Kopf des Stempels mußte durch Zwischenlage eines unelastischen Stoffes gedämpft werden, um Stöße und Schwingungen im Gestänge der Schreibvorrichtung zu verhindern. Hierzu eignete sich vorzüglich ein zum Modellieren vielfach verwendetes Material, das unter dem Namen „Plastilin“ käuflich ist.

Die zur Untersuchung gelangenden Gemische von H_2 und O_2 wurden durch Elektrolyse von Kalilauge an Ni-Elektroden erzeugt und den Entwicklungszellen in dem gewünschten Mengenverhältnis entnommen, wobei das überschüssige Gas in die Luft entweichen mußte. Hierbei war stets darauf zu achten, daß das Niveau der Flüssigkeit in den U-Röhren während der Füllung des Zylinders auf gleicher Höhe blieb.

Die experimentelle Fixierung des Entflammungspunktes.

Gemäß der in der Einleitung gegebenen Definition des Entflammungspunktes ist derjenige Kompressionsgrad für den Entflammungspunkt charakteristisch, der gerade ausreicht, den beschleunigten Fortschritt der Reaktion in die Wege zu leiten. Zur Feststellung der Entflammungstemperatur ist es also notwendig, die Bewegung des Kompressionsstempels im richtigen Moment zu inhibieren.

Falk war der Meinung, daß diese Hemmung der Kompressionsbewegung sofort durch den Explosionsdruck bewirkt werden würde. Wenn es auch durchaus im Bereiche der Möglichkeit lag, daß sich der maximale Druck der Explosion mit sehr großer Schnelligkeit einstellen könnte, so durfte dieser Fall doch keineswegs als selbstverständlich angesehen werden. (Vgl. die Einleitung.)

Die Richtigkeit der Falkschen Behauptung ist an die Bedingung geknüpft, daß der Kompressionsgrad der Entflammung eines Gemisches innerhalb weiter Grenzen von der Fallhöhe der die Kompression bewirkenden Gewichte unabhängig ist.

Aus den Ergebnissen einer Reihe an Knallgas angestellter Versuche geht im Gegenteil die Abhängigkeit des zur Entflammung führenden Kompressionsgrades von der Fallhöhe der Gewichte hervor.

Der Kompressionsstempel wird also durch den Explosionsdruck nicht momentan in seiner Bewegung aufgehalten. Eine naheliegende Deutung dieser Tatsache mochte darin erblickt werden, daß der Kompressionsstempel vermöge seiner lebendigen Kraft noch gegen den maximalen Druck der Explosion Arbeit leistete. Nimmt man an, daß die Geschwindigkeit des Kolbens im Entflammungspunkt 1 m/sec beträgt und daß sich der Kolben mit dieser Geschwindigkeit 1 mm

Tabelle 1.

I. Fallhöhe 105 cm, Gewicht (inkl. Kolben) 45 kg.

	Bodenabstand des Kolbens		Temperaturen		Mittel
	h_1	h_2	T_1	T_2	
1.	146,6 mm	8,2	294,2° abs.	932	937,6
2.	135,4	7,7	294,6	927	
3.	130,6	7,0	295,0	950	
4.	138,4	7,7	295,4	937	
5.	133,0	7,3	295,3	934	

II. Fallhöhe 65 cm, Gewicht 45 kg.

1.	133,9 mm	9,9	295,3° abs.	837	859,9
2.	144,4	11,7	295,4	885	
3.	146,3	11,8	295,8	888	
4.	141,3	10,3	295,6	843	
5.	146,7	10,6	295,8	846	

gegen den konstanten Explosionsdruck bewegt, so berechnet sich der Explosionsdruck aus der Gleichung der lebendigen Kraft zu 150 Atm. Dieser Wert erscheint außerordentlich niedrig im Vergleich mit dem Werte 300 Atm., welcher sich

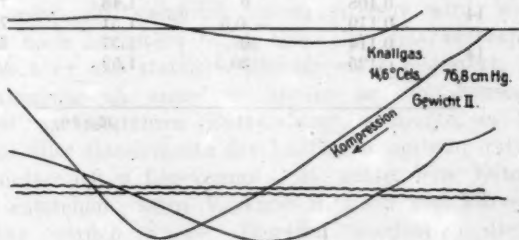


Fig. 2.

unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen der reagierenden Gase ergibt. Dazu kommt, daß die vom Explosions- und vom Kompressionsvorgange aufgenommenen Diagramme außer im Umkehrpunkt des Stempels keine Unstetigkeit erkennen ließen, die auf den Entflammungspunkt hinwies, gleichviel ob mit leichten oder schweren Gewichten, mit geringen oder großen Fallhöhen experimentiert wurde (vgl. Fig. 2).

Um zu vermeiden, daß der Kolben noch über den Entflammungspunkt hinaus in den Zylinder eindringe, wurden Versuche mit der niedrigsten, gerade zur Entflammung ausreichenden Fallhöhe vorgenommen, damit die lebendige Kraft der beweglichen Massen im Entflammungspunkt bereits durch die Kompressionsarbeit aufgezehrt ist.

Bei diesen Versuchen wurde die Geschwindigkeit des Kolbens an Hand der Diagramme einer genaueren Messung unterzogen.

Tabelle 2.

Versuche mit $3\text{ O}_2 + 2\text{ H}_2$.

Ver- such- Nr.	Fallhöhe cm	Kom- pressions- dauer sec	End- geschwindig- keit cm/sec	End- volumen \bar{h} cm	Scheinbare Ent- flammungs- temperatur
1	38	0,047	182,7	0,90	822
2	30	0,060	146,2	1,06	800
3	25	0,074	103,9	1,00	793
4	20	0,093	39,5	1,24	755
5	15	0,111	0	1,40	722
		0,125	- 7,6	1,73	663
6	15	0,114	0	1,39	724
		0			
7	14	0,108	0	1,48	706
		0,119	- 0,5	1,51	701
		0,114	0	1,37	723
8	14	0,125	- 30,3	1,59	681

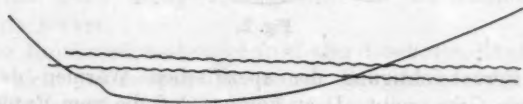
 $3\text{ O}_2 + 2\text{ H}_2$ 

Fig. 3.

Aus Tab. 2 geht die Abnahme der scheinbaren Entflammungstemperatur mit abnehmender Endgeschwindigkeit des Stempels und zunehmendem Endvolumen deutlich hervor. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei den Versuchen

mit geringerer Fallhöhe die Explosion erst brisant geworden ist, nachdem die Dilatationsbewegung des Kolbens schon begonnen hatte. (Vgl. die doppelten Angaben zu den Versuchen Nr. 5, 7 und 8, wo sich die zum Umkehr- und Explosionspunkt gehörigen Werte finden; vgl. Fig. 3.)

Zur Erklärung dieses Tatbestandes reicht die Annahme, daß der bewegte Kolben vermöge seiner lebendigen Kraft den Druck der Explosion überwinde, nicht mehr aus.

Für die unbefangene Betrachtung scheint die Explosion eine gewisse Zeitlang latent geblieben zu sein. Man bedenke aber, daß die Aufwärtsbewegung des Stempels mit einer starken Abkühlung verbunden sein muß, wodurch im Gegenteil jeder explosive Vorgang im Keime erstickt werden müßte.

Man könnte ferner zu der Auffassung neigen, daß die Entflammung nicht simultan erfolgt sei.¹⁾ Sind einzelne Stellen des Gemisches deshalb bevorzugt, weil der Druckausgleich am Ende der Kompressionsbewegung noch nicht vollkommen ist (vgl. p. 692), so müßten Druckwellen mit Schallgeschwindigkeit im Innern hin- und herpendeln. Würde die Geschwindigkeit einer solchen Welle nur 600 m betragen, so müßte sie, da $h < 2$ cm ist, in 1 Sek. öfter als 30000mal den Gasraum durchwandern. Da nun in der Druckwelle der Entflammungspunkt sicherlich zuerst erreicht wird, so müßte bereits nach höchstens $\frac{1}{30000}$ Sek. alles Gas verbrannt sein.

Ist aber das statische Gleichgewicht ungestört, und die Entflammung an einzelnen Stellen auf katalytische Wirkungen zurückzuführen (Entzündung), so müßte, da die Temperatur aller Gaselemente der Entflammungstemperatur schon außerordentlich nahegekommen ist, sofort eine Detonationswelle entstehen, deren Wirkung in noch viel kürzerer Zeit offenbar werden würde. Dagegen übertreffen die Zeiten, welche zwischen der Umkehr des Stempels und dem Explosionsstoß verstrichen sind, zum Teil noch die Größe von $\frac{1}{100}$ Sek.

Wir müssen es daher mit einem *homogenen Explosionsvorgang*²⁾ zu tun haben, auf welchen die eingangs entwickelten theoretischen Vorstellungen in vollem Umfange anwendbar

1) Vgl. W. Nernst, Physik.-chem. Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß in den Gasmotoren. Berlin 1905.

2) Vgl. H. B. Dixon, Journ. of the chem. soc. 99. 1911.

sind. Das nachträgliche Eintreten der Explosion und die scheinbare Abhängigkeit des Entflammungspunktes von der Kompressionsgeschwindigkeit finden ihre Erklärung in dem besonderen Charakter der Temperaturfunktion k , deren Wert in der Nähe des Entflammungspunktes viel langsamer anwächst, als es den herkömmlichen Anschauungen über explosive Vorgänge entspricht.

Demzufolge ist es unzulässig, die Entflammungstemperatur auch nur annäherungsweise aus der Lage des Umkehrpunktes zu berechnen. Zur Feststellung der Entflammungstemperatur muß vielmehr die Kompressionsbewegung durch eine besondere Vorrichtung aufgehalten werden. Dies wurde durch eiserne, kragenförmig gebogene Ringe bewirkt, welche hochkant auf dem Zylinderrande aufliegend den bewegten Stempelpkopf auffingen. Der Zusammenstoß wurde durch Zwischenlage von Bleistückchen gedämpft. Die Einstellung der Arretierung gestattete eine Abstufung von 0,05 cm, die durch geeignete Wahl der Dicke der Bleistücke noch verfeinert werden konnte.

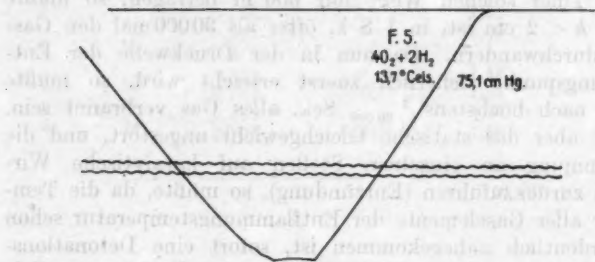


Fig. 4.

Das Verfahren zur Bestimmung des Entflammungspunktes bestand nun darin, daß bei gegebener Fallhöhe die Höhe der Ringe so lange verkleinert wurde, bis der zur Entflammung gehörige Kompressionsgrad erreicht war.

Bei Ausführung der Versuche wurden mit jedem H_2 - O_2 -Gemisch zuerst Komprimierungen ohne Aufzeichnung vorgenommen, um die Höhe der geeigneten Ringe zu finden. Die darauf erzeugten Diagramme zeigten den Typus der Kurve in Fig. 4.

Die in der folgenden Tabelle mitgeteilten Werte der Entflammungstemperatur von Gemischen unter normalem Anfangsdruck sind nach der Formel (5) aus solchen Diagrammen berechnet, denen bei ihrer Erzeugung das größte Gewicht beigelegt werden mußte.

Der Entflammungspunkt des Gemisches $2\text{H}_2 + 5\text{O}_2$ wurde nicht im Diagramm aufgenommen, sondern ist direkt aus der Höhe der Arretierungsringe ermittelt worden.

Tabelle 3.

Ver- such- Nr.	Zusam- men- setzung des Ge- mischtes	An- fangs- tempe- ratur ° abs.	Feuch- tigkeits- gehalt, Partial- druck cm/Hg	Baro- meter- stand cm/Hg	An- fangs- druck cm/Hg	Kom- pres- sions- dauer sec	Kom- pres- sions- grad $h_0 - h_e$	Ent- flam- mungs- tempe- ratur	Ent- flam- mungs- druck Atm.
A. 2.	$6\text{H}_2 + \text{O}_2$	294	1,85	75,8	94,4	0,0325	0,948	931	75
B. 7.	$4\text{H}_2 + \text{O}_2$	291	1,54	76,2	94,9	0,0315	0,942	866	64
C. 11.	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	288	1,27	76,3	95,0	0,0348	0,916	765	39
D. 2.	$2\text{H}_2 + 2\text{O}_2$	288	1,27	75,7	94,2	0,0531	0,904	726	33
E. 11.	$2\text{H}_2 + 3\text{O}_2$	286	1,12	75,3	93,7	0,0317	0,881	667	24
F. 5.	$2\text{H}_2 + 4\text{O}_2$	287	1,19	75,1	93,5	0,0356	0,897	702	30

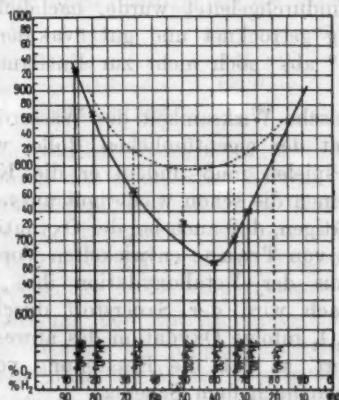


Fig. 5.

Um das Ergebnis der Anschauung näher zu bringen, tragen wir die Entflammungstemperaturen als Ordinaten, die Zusammensetzung der Gemische als Abszissen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem ab (vgl. Fig. 5).

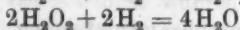
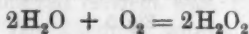
An der so gewonnenen Kurve fällt die Linienführung in der Umgebung des $H_2 + O_2$ -Punktes auf, weil die Kurve hier einen Wendepunkt zu haben scheint. Indessen würde schon eine Verminderung der Entflammungstemperatur von $H_2 + O_2$ um 3 Proz. genügen, um die Kurve in einen regelmäßigen Verlauf zurecht zu biegen. Es ist deshalb vielleicht auf diese Singularität kein allzu großer Wert zu legen.

Die Kurve hat somit wesentlich denselben Charakter wie die von Falk gefundene (punktiert). Jedoch sind beide Kurven gegeneinander verschoben in dem Sinne, daß die neuen Werte der Entflammungstemperatur sämtlich tiefer liegen und daß der Scheitel der Kurve von $H_2 + O_2$ nach $2H_2 + 3O_2$ gerückt ist.

Das Minimum der Entflammungstemperatur wird von dem Gemisch $3O_2 + 2H_2$ erreicht. Über die Ursache für die Lage des Minimums lassen sich vorerst nur Vermutungen aussprechen, welche sich besonders auf die Tatsache stützen, daß die Explosionsfähigkeit eines Knallgasgemisches auch von seinem Feuchtigkeitsgehalt abhängt.

Reines Knallgas, welches durch drei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und ein 50 cm langes Rohr mit P_2O_5 -Füllung hindurchgeleitet wurde, nachdem der Zylinder vorher sorgfältig getrocknet und gut evakuiert worden war, konnte bei 805° abs. noch nicht zur Entflammung gebracht werden.

Die katalytische Wirksamkeit des Wasserdampfes im Zusammenhang mit der eigentümlichen Rolle, welche offenbar der Sauerstoff spielen muß, indem er die Knallgasreaktion begünstigt, scheinen die schon wiederholt ausgesprochene Vermutung zu bestätigen, daß auch bei der Oxydation des Wasserstoffs die zuerst von Traube entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus der Metalloxydation ihre Gültigkeit bewahren. Demnach wird der Sauerstoff durch intermediäre Bildung von H_2O_2 infolge Oxydation des anwesenden Wasserdampfes aktiviert, so daß die Entstehung von Wasser aus den Komponenten nach dem Schema



zustande kommen würde.¹⁾

1) Vgl. F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. p. 112. 1905.

Die Abhängigkeit der Entflammungstemperatur vom Druck.

Mit den Werten in Tab. 3 sind wir im Besitze der Koordinaten Druck und Temperatur eines Entflammungspunktes einer Reihe von Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen. Ein Vergleich von Entflammungstemperaturen miteinander ist, strenge genommen nur gestattet, nachdem sie auf denselben Entflammungsdruck reduziert worden sind. Trotzdem dürften die Betrachtungen am Schluß des vorigen Abschnittes eine gewisse Berechtigung behalten, weil zur höheren Temperatur jedesmal der größere Druck gehörte.

Die Abhängigkeit der Entflammungstemperatur vom Partialdruck der Gemische wird im Einklang mit der Theorie durch das bisherige Ergebnis in gewissem Sinne bestätigt. Um jedoch die Abhängigkeit vom Druck ohne Rücksicht auf inerte Beimengungen prüfen zu können, mußte der Anfangsdruck der explosiblen Gemische variiert werden.

Die an Gemischen mit 0,5 Atm. Anfangsdruck gemessenen Entflammungstemperaturen sind wegen der relativ großen Wärmeverluste infolge ihrer geringeren Dichte in Wirklichkeit sicherlich erheblich niedriger als die nach der Formel (4) berechneten:

Gemisch	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	$\text{H}_2 + \text{O}_2$
Entflammungstemperatur .	1025° abs.	828° abs.
Entflammungsdruck (Atm.) .	23	18

Überdrucke wurden anfangs in den Gasentwicklungszellen selbst durch den elektrischen Strom, später wegen der dabei bestehenden Explosionsgefahr im Glasballon einer ehemaligen Quecksilber-Luftpumpe erzeugt, deren Hg-Behälter an einem ca. 2,50 m langen Schlauch angeschlossen war und mit einem Flaschenzug leicht emporgezogen werden konnte.

Die Erniedrigung der Entflammungstemperatur, die bei den Versuchen mit erhöhtem Anfangsdruck festgestellt werden konnte, ist nicht allein der Verminderung der Wärmeverluste zuzuschreiben, da diese schon bei Knallgas unter normalen Bedingungen einen Fehler von weniger als 2 Proz. ausmachen dürfte.

Die Beobachtungen erstrecken sich hauptsächlich auf reines an Pt-Elektroden erzeugtes Knallgas. Die Werte wurden nach der Formel aus den Diagrammen berechnet.

Zusammensetzung des Gemisches	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	$2\text{H}_2 + 3\text{O}_2$
Anfangstemperatur ° abs.	291	287
Partialdruck des Wasserdampfes	1,54 cm	1,19 cm
Anfangsdruck cm/Hg	225	172
Kompressionsdauer sec	0,0333	0,0377
Kompressionsgrad $\frac{h_0 - h_1}{h_0}$	0,903	0,857
Entflammungstemperatur	736	657
Entflammungsdruck (Atm.)	78	42

Diese Ergebnisse sind geeignet, uns über den Charakter der *Entflammungskurve des Knallgases* zu orientieren. Wie sich voraussehen ließ, muß die Entflammungskurve mit einer gleichschenkligen Hyperbel, deren eine Asymptote von der Temperaturachse gebildet wird, während die andere eine Parallele zur Druckachse ist, große Ähnlichkeit haben. Man erkennt, daß die Explosionsfähigkeit des Knallgases in dem Intervall von 40–80 Atm. nur verhältnismäßig wenig zunimmt (ca. 5 Proz.), daß dagegen der Anstieg der Entflammungstemperatur in dem Intervall von 40–20 Atm. sehr beträchtlich ist (ca. 30 Proz.).

Vergleichen wir im Hinblick auf diese Tatsache die Konzentrationsverhältnisse und die Entflammungstemperaturen der verschiedenen Sauerstoff-Wasserstoff-Gemische (Tab. 3) untereinander, so gewinnt die Behauptung, daß bei den Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen die Entflammungspunkte nicht allein von der Konzentration der reagierenden Gase abhängen, einen noch höheren Grad der Gewißheit.

So beträgt z. B. in dem Gemisch $6\text{H}_2 + \text{O}_2$ der Partialdruck des Knallgases 0,5 Atm. Die Entflammungstemperatur dieses Gemisches ist ca. 10 Proz. niedriger als die des reinen Knallgases unter demselben Druck.

Welche Umstände sind nun für die Verschiedenheit der Entflammungspunkte maßgebend?

Die *spezifische Wärme* des Wasserstoffes ist von der des Sauerstoffes zu wenig verschieden (vgl. p. 689), als daß die großen Differenzen hierdurch erklärbar wären.

Aus der Größe der *entwickelten Wärmemengen* (vgl. die Entflammungspunkte des Gemisches $2\text{H}_2 + 4\text{O}_2$ und den des reinen Knallgases unter erhöhtem Anfangsdruck) müßte gerade auf das entgegengesetzte Resultat geschlossen werden.

Dagegen ist es wohl möglich, daß die *thermische Leitfähigkeit* der Gasgemische eine wichtige Rolle spielt. Aber auch hierin ist schwerlich eine ausreichende Erklärung zu erblicken.

Man ist daher zu der Annahme genötigt, daß die Werte der *Funktion k* andere sind, je nach der Zusammensetzung der Gemische.

Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wenn auch an eine direkte Bestimmung der Funktion *k* selbst nicht gedacht werden konnte, so bot die Versuchsmethode doch die Möglichkeit, die *Dauer der Reaktion* unter thermodynamisch gut definierten Bedingungen zu messen. Der Reaktionsverlauf konnte *isochor* geleitet werden, wenn es gelang, das Volumen des reagierenden Gemisches konstant zu erhalten; er mochte ferner in erster Annäherung als *adiabatisch*¹⁾ angesehen werden.

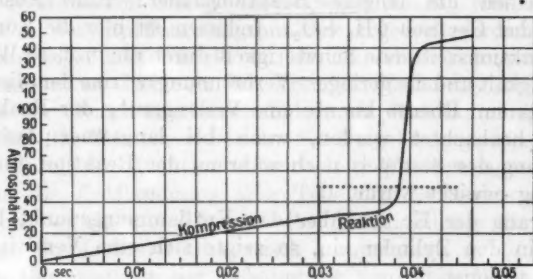


Fig. 6.

Unter diesen Umständen dürfte das in Fig. 6 entworfene Bild von der Druckänderung im Innern des Zylinders qualitativ zutreffend sein. Die punktierte Linie bezeichnet den Druck des auf der Arretierung ruhenden Gewichtes, dessen Rückwärtsbewegung im Schnittpunkt mit der ausgezogenen Linie beginnt (vgl. Fig. 4).

Für die Bestimmung der Reaktionsdauer kam es also darauf an, ein vorzeitiges Zurückweichen des Kompressionskolbens nach Möglichkeit zu verhindern. Deshalb wurde der

1) Vgl. G. Bredig u. P. Epstein, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **42**, p. 341. 1904.

Fallschuh mit dem größten zur Verfügung stehenden Gewicht belastet und die Bremse so eingerichtet, daß beim Auftreffen des Stempelpkopfes auf die Arretierungsringe die beschwerten Bremshebel weiterfallend den Kolben automatisch festklemmten, bis der ansteigende Druck diesen Widerstand überwand und den Kolben zurückdrängen konnte.

Auf diese Weise wurden die folgenden Reaktionszeiten gemessen:

Gemisch	Zeit (sec)	Versuch-Nr.
$2\text{H}_2 + 4\text{O}_2$	0,0088	F. 5.
$2\text{H}_2 + 3\text{O}_2$	0,0127	E. 3. E. 16, Mittel
$2\text{H}_2 + 2\text{O}_2$	0,0075	D. 2.
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	0,0069	C. 3.
$4\text{H}_2 + \text{O}_2$	0,0046	B. 7.
$6\text{H}_2 + \text{O}_2$	0,0054	A. 2.

Der tieferen Entflammungstemperatur entspricht also im allgemeinen die längere Reaktionsdauer. Eine Ausnahme bildet das Gemisch $6\text{H}_2 + \text{O}_2$. Indessen ist hier die Zunahme der Reaktionszeit ohne Schwierigkeit durch die größere Wärmeleitfähigkeit und die geringere Verbrennungswärme der Mischung zu erklären. Ebenso konnte eine Verlängerung der Reaktionsdauer beobachtet werden, wenn bei langsamer Aufwärtsbewegung des Stempels noch während der Reaktion eine Abkühlung bewirkt wurde.

Drang der Kolben über den Entflammungspunkt hinaus tiefer in den Zylinder ein, so zeigte sich eine Verkleinerung der Reaktionszeit:

	Gemisch: $2\text{H}_2 + \text{O}_2$	
Versuch C 4	$h_s = 1,15$	0,00593 sec
Versuch C 7	$h_s = 1,04$	0,00539 sec

Schlußfolgerungen aus diesen Werten auf den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit dürften indessen nicht zulässig sein.

Deshalb entbehrt auch jede Vermutung einer katalytischen Wirksamkeit des Wasserstoffes vorläufig der exakten Bestätigung. (Vgl. den Schluß des vorigen Abschnittes.)

Ein anderer Weg, dem Wesen der Funktion k nahe zu kommen, schien mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten. Zu diesem Zweck sollte die Knallgasreaktion durch plötzliche Dilatation des reagierenden Gemisches unterbrochen werden.

Die Versuche wurden an Knallgasgemischen von durchschnittlich 180 cm Hg Anfangsdruck ausgeführt, damit durch den Druck des Gases eine schnelle Expansion bewirkt werden konnte.

Aus der eudiometrischen Analyse des Verbrennungsrückstandes oder aus der Druckänderung in der Ausgangsstellung des Stempels ließen sich jedoch keine sicheren Anhaltspunkte für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit gewinnen. Das völlig negative Ergebnis wiederholter Experimente war dieses, daß die einmal begonnene Reaktion in keinem Falle durch Abkühlung gelähmt werden konnte.

Ferner war es nicht möglich, den Eintritt der Reaktion mit Hilfe des Eudiometers nachzuweisen, wenn die Kompressionsbewegungen dicht oberhalb des Entflammungspunktes inhibiert wurde.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Nernstschen Vorstellung vom Wesen des hydrostatischen Explosionsvorganges konnte eine exakte Definition des Entflammungspunktes gegeben werden. Der Entflammungspunkt hängt vom Druck, vom Volumen, von der Temperatur und von der Art des Zuwachses der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit ab. Entflammung tritt ein, wenn die Wärmeverluste an die Umgebung geringer sind als die durch die Reaktion entwickelten Wärmemengen.

Um die Entflammung aller Teile des Gemisches gleichzeitig zu bewirken, wurde dasselbe durch fallende Gewichte in einem Stahlzylinder adiabatisch komprimiert.

Im Gegensatz zu der Behauptung von Falk (l. c.) ergab sich, daß zur Entflammung bei verschiedenen großen Fallhöhen verschiedene Kompressionsgrade erreicht wurden, indem die Wucht der bewegten Massen noch gegen den Explosionsdruck Arbeit zu leisten schien.

Zur Aufklärung dieses Sachverhaltes wurden mittels einer in sich festen, gegen äußere Stöße unempfindlichen Registrier-vorrichtung Volumen-Zeit-Diagramme des Kompressions- und des Explosionsvorganges aufgenommen. In den Diagrammen war ein Knick als Kennzeichen des Entflammungspunktes nicht nachweisbar. Es ließ sich aber zeigen, daß bei hinreichender Verminderung der Fallhöhe die Explosion erst „brisant“ wurde, wenn sich der Stempel bereits in der Dilationsbewegung befand.

Die Erklärung dieser Erscheinungen wurde ohne Widerspruch gegen die Nernstsche Anschauungsweise darin erblickt, daß die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe der Entflammungstemperatur beträchtlich kleiner sein muß, also der Ablauf der Reaktion erheblich langsamer, als es den herkömmlichen Vorstellungen vom Wesen der Explosion entspricht. Deshalb mußte bei der experimentellen Bestimmung des Entflammungspunktes die Kompressionsbewegung des Stempels an geeigneter Stelle inhibiert werden.

Die nach dieser Vorschrift ausgeführten Versuche führten zu folgenden Ergebnissen.

1. Es wurden Entflammungspunkte der Gemische $6\text{H}_2 + \text{O}_2$; $4\text{H}_2 + \text{O}_2$; $2\text{H}_2 + \text{O}_2$; $\text{H}_2 + \text{O}_2$; $2\text{H}_2 + 3\text{O}_2$; $2\text{H}_2 + 4\text{O}_2$; $2\text{H}_2 + 5\text{O}_2$ bei 1 Atm. Anfangsdruck ermittelt. Die Entflammungstemperaturen lagen durchweg tiefer (bis zu 15 Proz.) als die von Falk gefundenen. An der Stelle $2\text{H}_2 + 3\text{O}_2$ wurde ein Minimum der Entflammungstemperatur beobachtet.

2. In Übereinstimmung mit den Forderungen der Nernstschen Anschauungsweise zeigte sich bei Verminderung des Gasdruckes eine Erhöhung, bei Vergrößerung des Anfangsdruckes eine Herabsetzung der Entflammungstemperatur.

3. In den Diagrammen war die „Latenzzeit“ zwischen dem Eintritt der Entflammung und dem Anwachsen des Explosionsdruckes bis zum Zurückdrängen des Stempels deutlich zu beobachten. Aus der Messung der isochoren Reaktionsdauer konnten indessen keine Schlüsse auf die Größe des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit gezogen werden.

Mit diesen Resultaten dürfte die Leistungsfähigkeit der benutzten Methode noch nicht an ihrer Grenze angelangt sein. In erster Linie erscheint die Erhöhung der Genauigkeit der Beobachtungen mittels eines Apparates von größeren Dimensionen geboten. Ein wesentlicher Fortschritt in der Erforschung der kinetischen Vorgänge bei hohen Temperaturen kann aber erst erwartet werden, wenn es gelingt, durch direkte Druck- oder Temperaturmessung einen weiteren Freiheitsgrad des explodierenden Gasgemisches zu bestimmen.

(Eingegangen 6. November 1916.)

2. Über die Elektronenemission des Calciumoxyds in Gasen und im extremen Vakuum; von Werner Germershausen.

(Leipziger Dissertation.)

Einleitung.

Seit der Entdeckung der CaO-Elektrode durch A. Wehnelt ist ihre Wirksamkeit der Gegenstand mannigfacher Untersuchungen geworden. Nachdem von Wehnelt¹⁾, Jentzsch²⁾ und Deininger³⁾ festgestellt worden war, daß auch die Elektronenemission der Wehneltelektrode der von Richardson aufgestellten Gesetzmäßigkeit folgt und diese Konstanten des CaO unabhängig von der metallischen Unterlage sind, wurde in neuerer Zeit von einigen Seiten versucht, im Anschluß an die von Haber und Just entdeckte Elektronenemission infolge chemischer Reaktion auch bei der Wehneltelektrode zu zeigen, daß die Elektronenemission des CaO mit einem elektrolytischen Transport von Materie und einem allmählichen Aufbrauchen der Reagenzien verbunden sei. Von Fredenhagen⁴⁾ wurde folgender Vorgang angenommen: Durch den Heizstrom oder den Elektronenstrom selbst wird das CaO chemisch dissoziiert, und die Wiedervereinigung der beiden Komponenten, also die Wiederoxydation des CaO, führt zur Emission von Elektronen analog der von Haber und Just⁵⁾ beobachteten Erscheinung. Als Stütze dieser Theorie führte Fredenhagen zahlreiche Versuche aus, bei denen die CaO-Elektrode immer dasselbe Verhalten zeigte: ihre Wirksamkeit nahm im Vakuum bei Belastung ab. Fredenhagen schloß

1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14. p. 433. 1904.

2) F. Jentzsch, Ann. d. Phys. 27. p. 129. 1908.

3) F. Deininger, Ann. d. Phys. 25. p. 285. 1908.

4) K. Fredenhagen, Leipz. Ber. 65. p. 42. 1913.

5) F. Haber u. G. Just, Ann. d. Phys. 36. p. 308. 1911.

daraus, daß diese Abnahme bei Belastung im Vakuum nicht eintreten brauchte oder dürfte, wenn nicht ein Verbrauch des CaO mit der Belastung verbunden wäre, in der Weise, daß nicht alle dissoziierten Komponenten sich wieder auf der Elektrode, sondern in der Entladungsbahn vereinigten. Erschwert schienen diese Annahmen dadurch, daß die herabgesunkene Elektronenemission des CaO vorübergehend gesteigert werden konnte, wenn man die Elektrode einige Minuten ohne Belastung glühte. Da vorher die wirksame Masse abgenommen haben sollte, und man nicht annahm, daß die Austrittsarbeit des Elektrons durch das Ausglühen der Kathode herabgesetzt wird, so schrieb Fredenhagen die Vergrößerung des Effektes dem Umstande zu, daß durch das Ausglühen ohne Belastung die Oxydschicht einen besseren Kontakt mit der metallischen Unterlage gewinnt und dadurch die Vergrößerung des Effektes bedingt ist. Einen weiteren Ausbau erfuhr diese Theorie durch Vorversuche, die Fredenhagen¹⁾ zur vorläufigen Orientierung mit der Wehneltelktrode in verschiedenen Gasen anstellte, deren Ergebnisse aber erst durch vorliegende Arbeit näher untersucht und bestätigt werden sollten. Die Voruntersuchung hatte zu folgenden Resultaten geführt: Stickstoff von 3 mm Druck setzt die Wirksamkeit bedeutend herab, Sauerstoff von 1,8 mm Druck erniedrigt die Elektronenemission des CaO noch stärker, während Wasserstoff von 2 mm Druck den Effekt außerordentlich erhöht. Alle diese Ergebnisse deutete Fredenhagen auf Grund seiner Theorie der Wirksamkeit des CaO im Vakuum. Da diese Voruntersuchung über das Verhalten der CaO -Elektrode in Gasen in der vorliegenden Arbeit weitergeführt werden soll, so wird später noch näher darauf zurückzukommen sein. Zu einer ähnlichen Theorie der Wirksamkeit des CaO wie die von Fredenhagen aufgestellte kam auch Gehrts.²⁾ Von Gehrts wird angenommen, daß das CaO thermisch dissoziiert wird, das Elektron sich an das Sauerstoffmolekül anlagert und auf diese Weise als Ion von der Kathode weggeführt wird; d. h. die Elektronenemission des CaO kann nur unter Gasabgabe stattfinden und unter einem allmählichen Verbrauch der Oxydschicht.

1) K. Fredenhagen, *Physik. Zeitschr.* 15. p. 19. 1914.

2) F. Gehrts, *Verh. d. D. Physik. Ges.* 15. p. 1046. 1913.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun, zu zeigen, daß, ausgehend von den Versuchsbedingungen der oben erwähnten Untersuchungen, bei allmählicher Verbesserung der Arbeitsweise die Elektronenemission der CaO-Elektrode vollkommen indifferent gegen Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff ist, allerdings aber besonders im Stickstoff und Sauerstoff äußerst leicht durch sekundäre Effekte gestört wird. Ferner wird sich durch Kontrollversuche, die durch die neuen Ergebnisse mit der CaO-Elektrode in Gasen nun auch im Vakuum erforderlich werden, ergeben, daß nach Gewinnung exakterer Versuchsbedingungen die Elektronenemission des CaO mehr und mehr einen stetigen Charakter annimmt, um schließlich im extremsten Vakuum, wie es zuerst von Lilienfeld¹⁾ auf Grund seiner auch mir vorbildlichen Arbeitsweise erreicht wurde, einen reinen metallischen Emissionseffekt zu zeigen. Dieses letztere Ergebnis ist bereits in einem kurzen Bericht veröffentlicht.²⁾ Gerade durch die allmähliche Verbesserung der Versuchsbedingungen trat es zutage, daß die allgemein beobachteten, von einigen Seiten als Beweismaterial für einen elektrochemischen Emissionsvorgang herangezogenen anormalen Erscheinungen im Vakuum lediglich Störungen sekundärer Art waren, und zwar von einer Größenordnung, die infolge der dadurch bedingten fortwährenden Schwankungen des Elektronenstromes jede quantitative Messung unmöglich machte. Mit diesen Störungen sind also hier nicht jene Einflüsse gemeint, die bei konstanter Emission der Kathode nur die Anzahl der zur Anode gelangenden Elektronen verändern. Diese als Raumladung bezeichnete Erscheinung tritt erst in einem viel höheren Stadium des Vakuums auf, hat durchaus einen von der Belastungsdauer unabhängigen konstanten Wert und kann nach den Untersuchungen von Langmuir und Schottky quantitativ berechnet werden. Jene periodischen Ermüdungseffekte, wie sie bei der Wehneltelktrode besonders häufig beobachtet und von einigen Seiten in ursächlichen Zusammenhang mit dem Emissionsvorgang gebracht wurden, sind bedingt durch die Restgase. Durch diese Restgase wird unterhalb eines gewissen Druckes die Entladung weniger in

1) J. E. Lilienfeld, Ann. d. Phys. **32.** p. 673. 1910 u. **43.** p. 24. 1914.

2) W. Germershausen, Physik. Zeitschr. **16.** p. 104. 1915.

der Entladungsbahn gestört, als vielmehr die Anzahl der von der Kathode austretenden Elektronen sehr erheblich beeinflußt. Es ist selbstverständlich, daß die Größenordnung dieser Störung durch die Höhe der Kathodentemperatur und die Entladung selbst verändert wird, so daß die Elektronenemission einen durchaus unkonstanten Charakter zeigt. Wie durch vorliegende Arbeit nachgewiesen werden soll, wird nämlich die Austrittsarbeit des Elektrons auch bei dem CaO durch diese Restgase ganz bedeutend erhöht, so daß die von Langmuir¹⁾ angenommene Bildung einer Gasschicht auf der Kathode auch bei der Wehneltelktrode zutreffend erscheint. Da anzunehmen ist, daß die Existenz dieser Gasschicht durch die Entladung und vor allem durch die Kathodentemperatur bedingt ist, wird bei Temperaturvariation der Potentialsprung an der mit Restgasen beladenen Kathode ebenso wie die Austrittsarbeit des Elektrons verändert, d. h. die in der Richardsonschen Gleichung enthaltenen Konstanten werden starke Funktionen der Temperatur. Es ist ferner anzunehmen, daß die Bildung dieser Gasschicht durch positiven Ionenstoß sowie ihre Abdestillation durch Erhitzung zu einer verhältnismäßig schnellen Zerstörung der vor allem gegen Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe empfindlichen CaO-Schicht führen muß. So ist es denn erklärlich, daß man in einem mit Restgasen verunreinigten Vakuum wohl eine periodenhafte Steigerung der Elektronenemission des CaO durch Erhitzen der Kathode erzielen wird, ohne jedoch bei Gegenwart von Restgasen, die das CaO chemisch verändern, die allmähliche vollkommene Zerstörung der Oxydschicht aufhalten zu können. In einem mit Restgasen beladenen Vakuum ist natürlich nicht nur die Gesetzmäßigkeit der Richardsonschen Gleichung gestört. Diese Störungen treten vielmehr auch in der Stromspannungscharakteristik zutage, indem entweder Sättigungsströme vorgetauscht werden, die infolge der Erhöhung der Austrittsarbeit des Elektrons weit unter der wahren Ergiebigkeit der Kathode liegen, oder indem bei höheren Temperaturen und Spannungen infolge der Stoßionisation eine Steigerung des übergelassenen Stromes auftritt, der nun oberhalb des wahren Effektes liegt, auf diese Weise also eine Erhöhung der in der

1) I. Langmuir, Physik. Zeitschr. 15. p. 516. 1914.

Volumeneinheit enthaltenen Anzahl der Elektronen vorge-
tauscht wird.

Auf die am Anfang der Einleitung nur kurz zitierten allerersten Untersuchungen, bei denen auch fast immer derartige Störungen beobachtet, jedoch auch als solche erkannt worden waren, wird daher erst im weiteren Gang der vorliegenden Untersuchung näher einzugehen sein, nachdem auf Grund berechenbarer Versuchsergebnisse wieder Anschluß gewonnen ist an die damals gewonnenen quantitativen Resultate und Theorien.

I. Die Versuchsbedingungen.

a) Die Herstellung des Vakuums.

Da sich im Verlauf vorliegender Untersuchungen herausstellte, von welcher großen Bedeutung die Versuchsbedingungen bis in ihre kleinsten Variationen für die gewonnenen Ergebnisse sind, muß hier etwas näher darauf eingegangen werden. Auch bei der vorliegenden Arbeit wurden wie bei fast allen bisherigen Untersuchungen anfänglich ebenfalls Schliffe an den Versuchsrohren verwendet. Hierbei stellte es sich jedoch heraus, daß es vollkommen unmöglich ist, mit einem Versuchsrohr, an dem sich Schliffe von mehreren Quadratcentimeter Oberfläche befinden, ein Vakuum zu erzielen, in dem die gegen Restgase so äußerst empfindlichen Thermoionenströme ohne sekundäre Störungen untersucht werden können. Es braucht daher auf die Resultate dieser Versuchsreihen nicht näher eingegangen zu werden. Ehe jedoch jene Versuchsanordnung näher beschrieben werden soll, bei der es unter Anwendung größerer Vorsichtsmaßregeln zuerst zutage trat, daß die Veränderung des Effektes der CaO-Elektrode durch reaktionsfähige Gase wohl durchaus physikalischer Art sei, ja eventuell vorausberechnet werden könnte, möchte ich zuerst die allgemeinen Grundsätze der Arbeitsweise der vorliegenden Untersuchung voranstellen. Das wichtigste Hilfsmittel zur Erhöhung des Vakuums, das durch eine Gaede-quecksilberpumpe in Verbindung mit einer Ölvorpumpe erzielt wurde, war die Anwendung von Hitze zur Entfernung und die von Kälte zur Kondensierung der von außen zurückdiffundierenden Restgase. Bei allen Versuchen, bei denen mit Quecksilber gedichtete Vakuumhähne unvermeidlich waren,

wurden in flüssiger Luft gekühlte Gasfallen zu beiden Seiten des Versuchsrohres eingeschaltet. Die Versuchsrohre waren bei jeglicher Vermeidung von Schliffen so konstruiert, daß sie mit ihrer ganzen Oberfläche im elektrischen Ofen auf ungefähr 450°C erhitzt werden konnten. Sämtliche Metallteile in den Versuchsrohren bestanden im Gegensatz zu sonst verwendeten Metallen wie Kupfer, Eisen, Nickel usw., aus Platin oder Platin-Iridium und konnten, abgesehen von dem Versuch, sämtlich elektrisch im Vakuum stundenlang ausgeglüht werden. Durch Verwendung von Platin und Iridium als einziges Elektrodenmaterial war es natürlich auch möglich, durch konzentrierte Säuren die Innenwände der Rohre zu reinigen.

b) Die Gaseinleitung und Druckmessung.

Zur Messung des Druckes wurden zwei McLeodmanometer verwendet, das eine zur Kontrolle des Vakuums, mit dem anderen sollten höhere Gasdrücke quantitativ gemessen werden. Mit dem ersteren, dessen Kapillare einen Durchmesser von $2,656 \cdot 10^{-1}\text{ mm}$ hatte, konnten noch außerordentlich niedrige Drücke ($< 10^{-5}\text{ mm}$) unterschieden werden. Dies zeigte sich daran, daß es bei vorhergehenden Arbeiten mit Versuchsanordnungen, in denen sich Schliffe befanden, verwendet worden war, und dort Drücke von $2-3 \cdot 10^{-5}\text{ mm}$ angegeben sind, die bei dem Manometer einer Höhendifferenz der Quecksilbermenisken von ungefähr 2 cm entsprechen, während bei den vorliegenden Untersuchungen die Höhendifferenz 2–3 mm nicht überschritt, was theoretisch einen Druck von $1 \cdot 10^{-7}\text{ mm}$ bedeutete. Wenn auch auf die Zahlenangaben kein Wert zu legen ist, so geht doch daraus hervor, daß das Vakuum durch Vermeidung von Siegelackschliffen eine Steigerung erfährt, die noch vollkommen mit einem so unempfindlichen Druckmesser, wie es das Quecksilbermanometer vor allem gegen die letzten in der Entladungsbahn befindlichen Restgase ist, festgestellt werden kann. Für diese letzten, vielleicht nur noch nach Tausenden zählenden Gasmoleküle ist aber, wie sich bei späteren Versuchen zeigte, der übergelende Kathodenstrahl noch vollkommen ein Indikator. Abgesehen von der quantitativen Messung des Elektronenstromes kann man nämlich bei Verwendung eines parallelen Kathodenstrahlenbündels an der durch die aufprallenden

Elektronen erzeugten glühenden Abbildung der Kathode auf dem Anodenblech entscheiden, ob noch in der Entladungsbahn oder auf der Kathode selbst sich Gasmoleküle befinden, die zu einem Diffuswerden der Strahlen Anlaß geben. Sind diese letzten Restgase so weit entfernt, daß man den Raumladungseffekt quantitativ nachweisen kann, so bildet sich bei Verwendung einer Oxydkathode die Oxydschicht auf der Anode vollkommen scharf als glühende Fläche ab, während vorher die Anode ein mehr verschwommenes Aufglühen zeigt, wobei jedoch natürlich das Vakuum schon viel zu hoch ist, um auch bei Dauerbelastung irgendwelche Wirkungen der Stoßionisation zu zeigen. Man besitzt also in einem solchen Kathodenstrahlenbündel geradezu ein Vakuummeter, dessen Empfindlichkeit vielleicht alle anderen übertrifft und das sich vor allem dort befindet, wo die Güte des Vakuums am meisten interessiert. Für die Messung der Drucke der eingeleiteten Gase mußte ein Manometer konstruiert werden, mit dem 0,01 mm Druck noch mit Sicherheit gemessen werden konnte. Das zu diesem Zweck verwendete Manometer besaß daher eine Kapillare von 5 mm Durchmesser und ein Volumenverhältnis, bei dem die ersten 10 cm Meniskendifferenz 0,1 mm Druck bedeutete. Für die Konstanz des Druckes wurde Gewähr geleistet durch das verhältnismäßig große Volumen der ganzen Versuchsanordnung. Es wurden Untersuchungen in Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff vorgenommen. Der Sauerstoff wurde aus erhitzter Mennige gewonnen; der Stickstoff wurde einer Stahlbombe entnommen, über Ätznatron, Kalilauge, Phosphorpentoxyd und durch siedendes Kalium geleitet; der Wasserstoff wurde durch ein Palladiumrohr eingelassen und ebenfalls durch siedendes Kalium hindurchgeführt. Ferner wurden alle Gase durch eine mit Glaswolle abgeschlossene und durch flüssige Luft gekühlte Glasfalle geleitet.

c) Die Verwendung des Kaliums.

Da die Art der Verwendung des Kaliums ein wesentliches Moment für die Ergebnisse, vor allem für die im Vakuum, war, muß hier etwas näher auf die Einführung des Kaliums in die Versuchsanordnung eingegangen werden. Das Kalium, das in Kugelform bezogen wurde, wurde zunächst in dem Vakuum der Ölpumpe zusammengeschmolzen und in

dem unteren Teil eines knieförmig gebogenen Rohres gesammelt. Hier wurde es zur Entgasung ausgekocht. Dann wurde dieser untere Teil des Rohres abgeschnitten und in den in Fig. 1 ersichtlichen Destillationsapparat gebracht. Dann

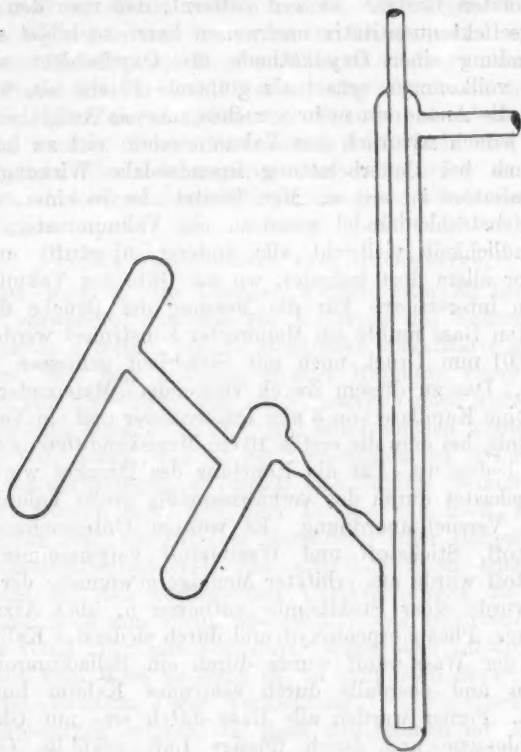


Fig. 1.

wurde der Apparat zugeschmolzen und nun das Kalium im hohen Vakuum durch zweimaliges Destillieren in das eigentliche Gaspülrohr gebracht, worauf die Destillationsrohre abgeschmolzen wurden. Das Kalium konnte nun in dem langen als Rückflußkühler wirkenden Rohre ausgekocht werden und sammelte sich wieder am Boden, wodurch stets das zur Gas-einleitung hereinragende Rohr unten abgeschlossen war. Das

eingeführte Gas mußte also durch das flüssige Kalium hindurch und gelangte erst dann in die weitere Versuchsanordnung. Es wurde hier deshalb näher auf die Behandlungsweise des Kaliums eingegangen, weil es sich im Verlauf der Untersuchung ergab, daß selbst das reinste auf diese Weise gewonnene Kalium, wenn es ohne Einschaltung von flüssiger Luft mit dem Versuchsrohr in Verbindung steht, an der Emission der Glühkathode Störungen verursacht, wie man sie sonst allgemein bei der Gegenwart elektronegativer Gase beobachtet. Auch werden die Ergebnisse im Stickstoff Schlüsse ziehen lassen, wie weit man sich auf die Beseitigung von reaktionsfähigen Gasen durch das Kalium verlassen kann, selbst wenn nach zweimaliger Destillation im Vakuum die Destillationsrohre abgeschmolzen werden und das Kalium stundenlang ausgekocht wird. Vor allem sind es die organischen Reste, die man bei den ersten Destillationen verdampft und die in das Versuchsrohr gelangen, wenn man dieses nicht durch flüssige Luft dagegen schützt. Ganz vorübergehend lassen sich derartige Verunreinigungen dann nur aus solchen Versuchsrohren entfernen, bei denen alle Metallteile ausgeglüht werden können. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden Induktorentladungen zur weiteren Ausbeute des Kaliums nicht verwendet. Es stellte sich nämlich heraus, daß allein schon der Betrieb eines kleinen Induktors, selbst ohne irgendwelche Verbindung mit der Glasapparatur, genügte, um den Effekt vollkommen zu entstellen.

d) Die Versuchsrohre.

Wie bereits erwähnt, hatte es sich herausgestellt, daß von einer Verwendung von Schliffen am Versuchsrohr selbst, auch wenn Siegellack als Dichtungsmittel verwendet wurde, durchaus abzusehen ist, wenn man ein Vakuum erzielen will, das oberhalb der direkt meßbaren Grenze liegt. Man mußte bei der Vermeidung von Schliffen allerdings die Unbequemlichkeit in Kauf nehmen, bei jeder Auswechslung der Kathode das Versuchsrohr auseinander zu schneiden. Die ersten Resultate wurden mit dem in Fig. 2 abgebildeten Versuchsrohr erzielt, an dem, wie ersichtlich, kein Schliff verwendet ist. Da nach den bisher vorliegenden Ergebnissen nur rein qualitative Resultate zu erwarten waren, so war auf irgend-

welche geometrische Anordnung der Elektroden kein Wert gelegt worden. Die Glühkathode selbst bestand, wie bei allen weiteren Versuchen, aus einem ungefähr 15 mm langen, 2 mm

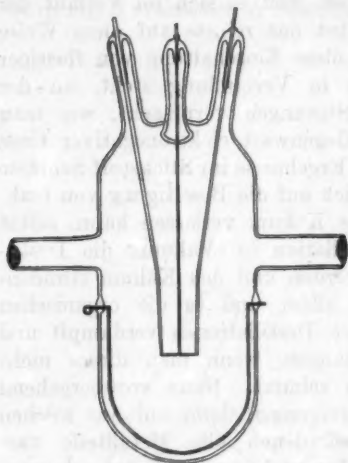


Fig. 2.

breiten, 0,05 mm starken Platinblech. An die Rückseite war ein Platin- und ein Platin-Rhodium-Draht zur Temperaturmessung zentrisch angeschweißt. Diese Temperaturmessung war, abgesehen von einer optischen Bestimmung, bei Verwendung eines Glühbleches, wohl die einzige, die in Betracht kommen konnte. Eine Widerstandsmessung konnte wegen der verhältnismäßig großen Leitfähigkeit der Kathode nicht verwendet werden. Auch hat diese Art der Temperaturbestimmung den Nachteil, daß sie vollkommen von der Güte des Vakuums abhängt, also mehr ein Vakuummeter ist. Auf die Mitte des Bleches, das vorher im Vakuum längere Zeit ausgeglüht worden war, wurde ein scharf umgrenzter Oxydfleck von ungefähr 10 mm² aufgetragen. Dies geschah in der Weise, daß einige Spuren chemisch reiner Calciumnitratlösung auf dem Blech zu CaO oxydiert und eingebrannt wurden. Die Anode bestand in diesem Versuchsrohr aus einem feinmaschigen Platinnetz, welches die emittierende Kathodenseite umschloß. Wie schon angedeutet, ergaben sich bereits mit diesem Versuchsrohr Resultate, die eine weitere Behandlung des Problems in quantitativer Weise als möglich in Aussicht stellten. Bei dem zweiten Versuchsrohr, das zur Verwendung kam, wurde daher auf eine genau bestimmbare geometrische Elektrodenanordnung Bedacht genommen. Das verwendete Versuchsrohr ist in Fig. 3 abgebildet, die Elektrodenanordnung in Fig. 4 im Maßstab 1:2 im Auf- und Grundriß wiedergegeben. Wie ersichtlich, war die Form eines Plattenkondensators gewählt, in dessen obere

breiten, 0,05 mm starken Platinblech. An die Rückseite war ein Platin- und ein Platin-Rhodium-Draht zur Temperaturmessung zentrisch angeschweißt. Diese Temperaturmessung war, abgesehen von einer optischen Bestimmung, bei Verwendung eines Glühbleches, wohl die einzige, die in Betracht kommen konnte. Eine Widerstandsmessung konnte wegen der verhältnismäßig großen Leitfähigkeit der Kathode nicht verwendet werden. Auch hat diese Art der Temperaturbestimmung den Nachteil, daß sie vollkommen von der Güte

Platte, die als elektrostatischer Schutzring diente, die Glühkathode eingepaßt war. Die zur Temperaturmessung nötigen Thermoelmentdrähte wurden nach oben herausgeführt und so jede Störung des elektrischen Feldes vermieden. Wie weit der ideale Fall des homogenen Feldes erreicht war, zeigte sich im extremen Vakuum an dem vollkommenen Parallelismus der Kathodenstrahlen. Für den Schutzring und die Anode wurden glattgewalzte Platin-Iridium-Streifen von 0,03 mm Stärke verwendet und an starke Platindrahtzuführungen von 1 mm Durchmesser angeschweißt, um sie im Vakuum elektrisch ausglühen zu können. Da ca. 10–12 Amp. hierzu benötigt

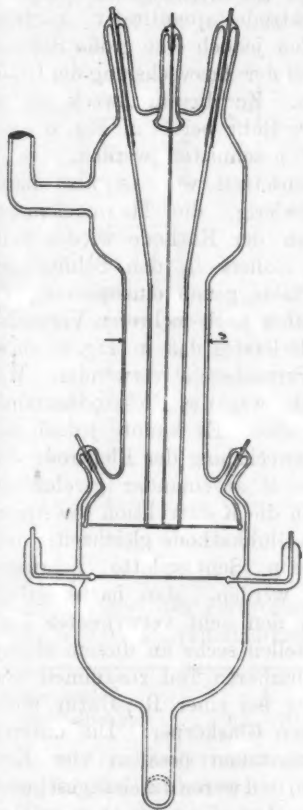


Fig. 3.

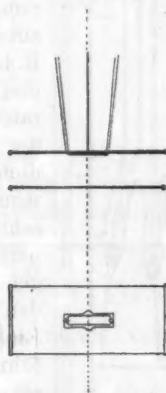


Fig. 4.



Fig. 5.

wurden, mußte große Sorgfalt auf die Einschmelzstellen gelegt werden. Die besten Resultate wurden erzielt mit der in Fig. 5 abgebildeten Konstruktion. Wie erichtlich, sind hier drei dünne Drähte getrennt durch das Glas geführt, um auf diese Weise eine Spannung an der Einschmelzstelle in-

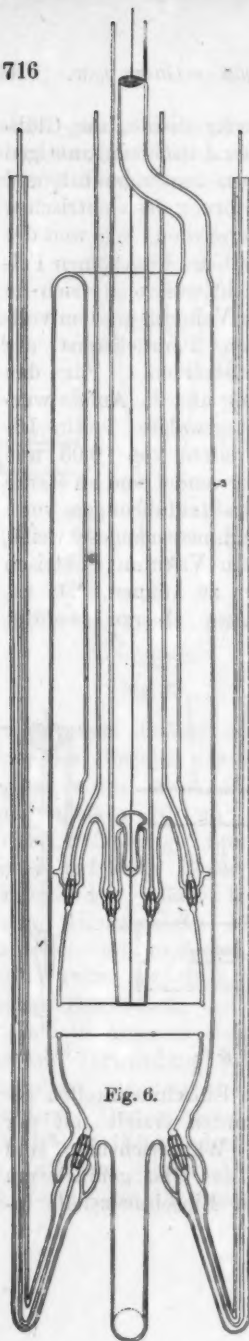


Fig. 6.

folge der Stromwärme möglichst zu vermeiden. Die Konstruktion dieses Versuchsrohres, mit dem es zuerst gelang, den Raumladungseffekt an der CaO -Elektrode quantitativ nachzuweisen, bot jedoch eine große Schwierigkeit bei der Auswechslung der Glühkathoden. Zu diesem Zweck mußte dann das Rohr bei *S* in Fig. 3 auseinander geschnitten werden. Beim Zusammensetzen war es also dann sehr schwierig, die Thermoelementdrähte an der Kathode wieder vollkommen isoliert in den Schlitz der oberen Platte genau einzupassen. Es wurde daher nach mehreren Versuchsreihen als letztes das in Fig. 6 abgebildete Versuchsrohr verwendet. Wie ersichtlich, war die Elektrodenanordnung dieselbe. Es konnte jedoch bei einer Auswechslung der Elektrode das Rohr bei *S* auseinander geschnitten und durch die Konstruktion des Apparates die Glühkathode gleichzeitig mit der oberen Schutzplatte herausgenommen werden. Man hatte außerdem von den acht verwendeten Einsmelzstellen sechs an diesem oberen herausnehmbaren Teil zusammen und gefährdete bei einer Reparatur nicht den ganzen Glaskörper. Die unteren Einsmelzstellen besaßen vier Einführungen und waren durch angeschmolzene Glasrohre, die nach oben geführt wurden, geschützt, so daß das ganze Versuchsrohr in flüssige Luft gesetzt werden konnte.

e) Die elektrische Meßanordnung.

Die elektrische Meßanordnung ist aus dem Schema in Fig. 7 zu er-

sehen. *B* ist eine Akkumulatorenbatterie von 400 Volt, von der stufenweise verschiedene Spannungen abgenommen werden können. Der negative Pol ist ebenso wie die Kathode *K* geerdet. Der positive Pol führt über zwei Galvanometer zur Anode. *G* 1 ist ein Siemens & Halske-Spiegelinstrument

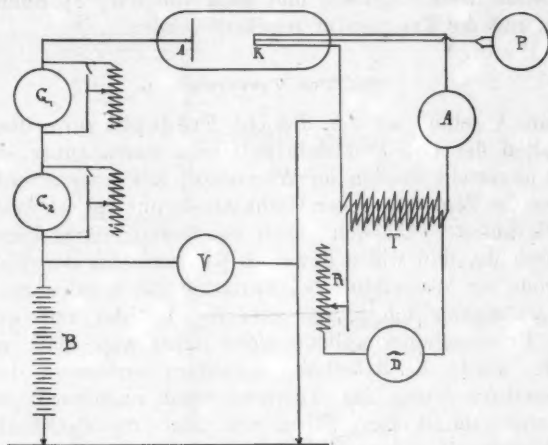


Fig. 7.

mit einer Empfindlichkeit von $2,66 \cdot 10^{-10}$ Amp. bei ungefähr 2 m Abstand des Fernrohres. Durch Nebenschlüsse konnten vier weitere Empfindlichkeiten erreicht werden:

Nebenschluß . . .	I.	II.	III.	IV.
Empfindlichkeit .	$1,55 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$2,19 \cdot 10^{-8}$	$2,37 \cdot 10^{-9}$

G 2 ist ein Zeigerinstrument, das durch Nebenschlüsse auf die Empfindlichkeiten:

$1 \cdot 10^{-5}$ Amp. $1 \cdot 10^{-4}$ Amp. $1 \cdot 10^{-3}$ Amp.

geeicht war. Beide Instrumente konnten kurzgeschlossen werden. Da es von Wichtigkeit war, die Spannung genau zu kennen, befand sich bei *V* ein Voltmeter. Als Heizstromquelle wurde ein rotierender Gleichstrom-Wechselstrom-Umformer *D* verwendet, der mit einer Akkumulatorenbatterie betrieben wurde. Durch den Transformator *T* wurde der

Heizstrom transformiert und dann der Kathode zugeführt. Zur Regulierung befand sich bei *R* ein Regulierwiderstand. Die Temperatur wurde mit einem Millivoltmeter gemessen und ihre Konstanz bei Dauerversuchen mit einem Spiegelgalvanometer kontrolliert. Alle Meßinstrumente konnten vom Platz des Beobachters abgelesen und auch von dort Spannung angelegt und die Temperatur reguliert werden.

II. Der Vorversuch.

Im Anschluß an den Bericht Fredenhagens über das Verhalten der CaO-Elektrode in Gasen waren zunächst Versuche angestellt worden im Wasserstoff mit einer Anordnung, bei der die Temperatur der Glühkathode nur optisch bestimmt werden konnte. Da sich gleich bei diesen ersten Versuchen herausstellte, daß wider Erwarten die Emission der Wehnelt-elektrode im Wasserstoff bei Variation des Gasdruckes einer Gesetzmäßigkeit folgte, die zunächst bei der rein qualitativen Untersuchungsmethode nicht näher ausgeklärt werden konnte, wurde die Arbeitsweise insofern verbessert, daß zur Temperaturmessung das Thermoelement angebracht wurde. Da ferner damit zu rechnen war, daß die CaO-Elektrode im Wasserstoff einen Effekt aufweisen würde, der durch ihren von einigen Seiten theoretisch begründeten Emissionsmechanismus im Vakuum bedingt sei, wurde zum Vergleich neben das Versuchsrohr mit der CaO-Elektrode ein vollkommen gleich konstruiertes mit einer Wolframelektrode eingebaut. Die metallische Elektronenemission dieses Metalles ist von Richardson¹⁾ und inzwischen auch von Langmuir²⁾ nachgewiesen, und man hatte so eine Vergleichselektrode zur Hand. Die ganze Versuchsanordnung ist in Fig. 8 schematisch abgebildet. Die Versuchsrohre *V* 1 und *V* 2 hatten beide die Konstruktion wie das in Fig. 2 abgebildete. Die Wolframelektrode bestand aus sechs parallelgeschalteten Drähten von 0,1 mm Durchmesser, die eine gleich große Fläche bildeten wie die CaO-Elektrode. Die beiden Elektroden ragten gleichweit in die als Anode verwendeten Platindrahtnetze. Die Anordnung war dazu ein-

1) O. W. Richardson, Physik. Zeitschr. 14. p. 793. 1913.

2) I. Langmuir, Phys. Rev. (2) 2. 450. 1913.

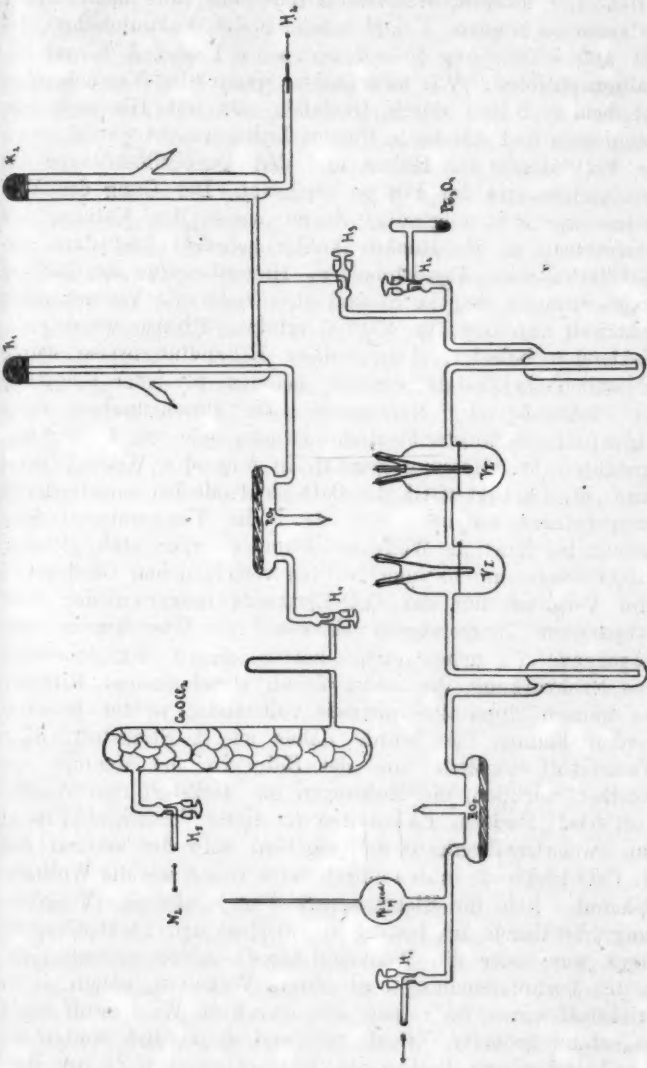


Fig. 8.

gerichtet, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nacheinander einlassen zu können. Bei *H* befanden sich Vakuumpfähne, die mit Quecksilber abgedichtet waren. *K 1* und *K 2* sind die Kaliumspülrohre. Wie ersichtlich, waren die Versuchsrohre auf beiden Seiten durch Gasfallen, die mit Glaswolle abgeschlossen und ständig in flüssige Luft getaucht waren, gegen die Fettdämpfe der Hähne und den Quecksilberdampf des Manometers und der Pumpe geschützt. Der Gang des Versuches war nun folgender: Zuerst wurde das Kalium, wie beschrieben, in die Rückflußkühler gebracht und dann die Destillationsrohre abgeschmolzen. Hierauf wurde das Kalium einige Stunden ausgekocht und gleichzeitig die Versuchsrohre elektrisch auf ungefähr 450° C erhitzt. Ebenso wurden die Elektroden belastet. Durch diese Behandlungsweise wurde schließlich ein Zustand erreicht, bei dem bei jeder Belastung der Elektroden das Manometer keine Druckzunahme mehr zeigte und sich konstant auf eine Druckangabe von $1 \cdot 10^{-6}$ mm einstellte. Die Messung geschah in folgender Weise: Zuerst wurde die Charakteristik der CaO-Elektrode bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, dann die Temperaturen festgestellt, bei denen die Wolframelektrode einen ungefähr gleichen Effekt zeigte, um nachher bei den verschiedenen Gasdrücken zum Vergleich mit der CaO-Elektrode immer wieder diese festgelegten Temperaturen einzustellen. Wie bereits vorhergehende Versuche gezeigt hatten, besaß der Sauerstoff eine Nachwirkung, die selbst durch stundenlanges Erhitzen der ganzen Apparatur niemals vollständig wieder beseitigt werden konnte. Es wurde daher zuerst Stickstoff, dann Wasserstoff eingeleitet und der Hahn vor der Mennige erst geöffnet, nachdem die Messungen im Stickstoff und Wasserstoff erledigt waren. Es konnten mit dieser Versuchsanordnung nun zweierlei Resultate sich ergeben: entweder verhielt sich die CaO-Elektrode in den eingeleiteten Gasen wie die Wolframelektrode, d. h. die Elektronenemission erfuhr eine Vergrößerung, die durch die Ionisation zwischen den Elektroden bedingt war, oder die Wehneltelktrode zeigte weiterhin das in der Voruntersuchung beobachtete Verhalten, indem sie im Stickstoff einen bedeutend kleineren, im Wasserstoff einen bedeutend größeren Effekt gab, und damit sich weiter Gelegenheit bot zum Ausbau der elektrochemischen Theorie ihrer Wirksamkeit im Vakuum.

a) Die Messung im Stickstoff.

Es müssen nun die Ergebnisse dieser ersten Versuchsreihen in allen Einzelheiten chronologisch wiedergegeben werden, obwohl es sich später herausstellen wird, daß man von den erreichbaren exakteren Versuchsbedingungen noch weit entfernt ist. Aber gerade durch eine Zusammenstellung aller Meßresultate, die unter den verschiedensten Bedingungen gewonnen sind, wird man am Schluß der Untersuchung den Zusammenhang erkennen, in dem alle Versuchsergebnisse stehen. Außerdem erscheint es notwendig, zu den bereits vorliegenden Ergebnissen anderer Forscher einen stetigen Übergang zu erhalten, um dadurch zugleich eine Deutung der vorher unerklärten Diskrepanzen zu gewinnen. Das erste Resultat, das mit dieser Anordnung erzielt wurde, war die Gewinnung eines konstanten Effektes im Vakuum. Es ist dies als Fortschritt zu bezeichnen, wenn man berücksichtigt, daß sonst z. B. eine Abnahme des Effektes innerhalb 15 Minuten um ca. 50 Proz. bei einer Belastung mit $8 \cdot 10^{-5}$ Amp. als ein normales Verhalten der CaO-Elektrode bezeichnet wurde.

Tabelle 1.

CaO-Elektrode und W-Elektrode im Vakuum.

Volt	CaO-El.	Temp.	Druck	Volt	W-El.	Temp.
2	$1,08 \cdot 10^{-5}$ A.	↑	↑	2	$1,0 \cdot 10^{-5}$ A.	↑
4	$2,2 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	4	$1,8 \cdot 10^{-5}$	↑
8	$3,3 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	8	$3,1 \cdot 10^{-5}$	↑
20	$3,7 \cdot 10^{-5}$	1100° C	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mm	20	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1200^{\circ}$ C
30	$3,9 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	30	$4,3 \cdot 10^{-5}$	↑
50	$4,0 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	50	$4,5 \cdot 10^{-5}$	↑
100	$4,1 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	100	$4,7 \cdot 10^{-5}$	↑
200	$4,2 \cdot 10^{-5}$	↓	↓	200	$4,8 \cdot 10^{-5}$	↓

Im Vakuum wurde zunächst der in Tab. 1 wiedergegebene Effekt des CaO gemessen und die Emission des Wolframs durch geeignete Temperatureinstellung auf gleiche Größenordnung gebracht. Es brauchte dies nicht allzu genau ausgeglichen zu werden, da man ja nach der Voruntersuchung mit einer Veränderung des Effektes des CaO nach Potenzen von zehn rechnen konnte. Hierauf wurde Stickstoff bis zu

Tabellen 2 u. 3.

CaO-Elektrode und W-Elektrode im Stickstoff.

Volt	CaO-El.	Temp.	Druck	Volt	W-El.	Temp.
2	$0,7 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	↑	2	$3,1 \cdot 10^{-6}$ A.	↑
4	$3,1 \cdot 10^{-6}$			4	$4,6 \cdot 10^{-6}$	
8	$7,7 \cdot 10^{-6}$			8	$7,7 \cdot 10^{-6}$	
20	$3,1 \cdot 10^{-5}$	1100° C	5,8 mm	20	$1,8 \cdot 10^{-5}$	~ 1200° C
30	$4,5 \cdot 10^{-5}$		N ₂	30	$2,1 \cdot 10^{-5}$	
50	$2,0 \cdot 10^{-5}$			50	$2,9 \cdot 10^{-5}$	
100	S. J.			100	S. J.	
200	S. J.	↓	↓	200	S. J.	↓

2	$4,6 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	↑	2	$6,2 \cdot 10^{-6}$ A.	↑
4	$9,2 \cdot 10^{-6}$			4	$1,0 \cdot 10^{-5}$	
8	$2,9 \cdot 10^{-5}$			8	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
20	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1100° C	$5 \cdot 10^{-1}$ mm	20	$3,0 \cdot 10^{-5}$	~ 1200° C
30	$3,5 \cdot 10^{-5}$		N ₂	30	$4,3 \cdot 10^{-5}$	
50	$5,4 \cdot 10^{-5}$			50	S. J.	
100	S. J.			100	S. J.	
200	S. J.	↓	↓	200	S. J.	↓

Tabellen 4 u. 5.

CaO-Elektrode und W-Elektrode im Stickstoff.

Volt	CaO-El.	Temp.	Druck	Volt	W-El.	Temp.
2	$6,2 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	↑	2	$1,2 \cdot 10^{-5}$ A.	↑
4	$1,5 \cdot 10^{-5}$			4	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
8	$3,9 \cdot 10^{-5}$			8	$3,0 \cdot 10^{-5}$	
20	$2,3 \cdot 10^{-5}$	1100° C	$8 \cdot 10^{-2}$ mm	20	$1,0 \cdot 10^{-4}$	~ 1200° C
30	$3,1 \cdot 10^{-5}$		N ₂	30	$2,7 \cdot 10^{-4}$	
50	$5,4 \cdot 10^{-5}$			50	S. J.	
100	S. J.			100	S. J.	
200	S. J.	↓	↓	200	S. J.	↓

2	$9,2 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	↑	2	$1,5 \cdot 10^{-5}$ A.	↑
4	$2,2 \cdot 10^{-5}$			4	$2,6 \cdot 10^{-5}$	
8	$4,3 \cdot 10^{-5}$			8	$4,8 \cdot 10^{-5}$	
20	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1100° C	$1 \cdot 10^{-2}$ mm	20	$1,4 \cdot 10^{-4}$	~ 1200° C
30	$1,9 \cdot 10^{-5}$		N ₂	30	$2,0 \cdot 10^{-4}$	
50	$2,9 \cdot 10^{-5}$			50	$2,6 \cdot 10^{-4}$	
100	$4,3 \cdot 10^{-5}$			100	$3,0 \cdot 10^{-4}$	
200	$5,4 \cdot 10^{-5}$	↓	↓	200	$3,5 \cdot 10^{-4}$	↓

Tabelle 6.

CaO-Elektrode und W-Elektrode im Vakuum.

Volt	CaO-El.	Temp.	Druck	Volt	W-El.	Temp.
2	$1,2 \cdot 10^{-5}$ A.	↑	↑	2	$1,3 \cdot 10^{-5}$ A.	↑
4	$2,3 \cdot 10^{-5}$			4	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
8	$3,4 \cdot 10^{-5}$			8	$2,9 \cdot 10^{-5}$	
20	$3,8 \cdot 10^{-5}$	1100° C	$\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mm	20	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1200^{\circ}$ C
30	$4,0 \cdot 10^{-5}$			30	$4,2 \cdot 10^{-5}$	
50	$4,2 \cdot 10^{-5}$			50	$4,5 \cdot 10^{-5}$	
100	$4,4 \cdot 10^{-5}$			100	$4,8 \cdot 10^{-5}$	
200	$4,6 \cdot 10^{-5}$	↓	↓	200	$5,0 \cdot 10^{-5}$	↓

einem Druck von 5,8 mm eingeleitet und dann stufenweise wieder abgepumpt, wobei die in den Tab. 2–5 enthaltenen Elektronenströme des CaO und des W bei den verschiedenen Drucken gemessen wurden. Hierauf wurde abgepumpt, jedoch noch nicht durch Erhitzen der Versuchsrohre für höheres Vakuum gesorgt, und der in Tab. 6 verzeichnete Effekt beobachtet. Aus den Tab. 2–5 und der Kurventafel 1 a–d ergibt sich, daß eine zehnfache Verkleinerung des Effektes des CaO im Stickstoff nicht auftritt. Es zeigt sich jedoch in der Charakteristik eine eigentümliche Anormalität, die vom Verfasser unabhängig von der durch Langmuir¹⁾ gewonnenen ganz identischen Erscheinung am Wolfram im Stickstoff beobachtet wurde. Daß diese Störung bei der vorliegenden Meßreihe bei der CaO-Elektrode stärker als bei wie der Wolframelektrode auftrat, war eine Folge der höheren Temperatur des Wolframs. Brachte man nämlich die Wolframelektrode auf geeignete niedrige Temperatur, so wurde bei natürlich kleineren Strömen ein ganz gleiches Verhalten beobachtet. Zur weiteren Charakterisierung der Störungerscheinung wurde ihre Abhängigkeit von der Temperatur der Kathode und dem Druck des eingeleiteten Stickstoffs näher untersucht. In den Tab. 7–9 sind die weiteren Versuchsdaten enthalten, aus denen sich das gesetzmäßige Auftreten der Störung näher erkennen läßt. Besonders hervorzuheben ist jedoch zuerst die Tatsache, daß die Elektronenemission

1) I. Langmuir, l. c.

Tabelle 7.

CaO-Elektrode im Stickstoff.

Volt	CaO-El.	Temp.	Druck	Volt	CaO-El.	Temp.
2	$4,6 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	↑	2	$3,1 \cdot 10^{-6}$ A.	↑
4	$1,4 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	4	$9,3 \cdot 10^{-6}$	↑
8	$3,3 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	8	$2,5 \cdot 10^{-5}$	↑
20	$4,5 \cdot 10^{-5}$	1150° C	$2 \cdot 10^{-1}$ mm ↓	20	$7,7 \cdot 10^{-6}$	1100° C
30	$6,0 \cdot 10^{-5}$		N ₂	30	$1,5 \cdot 10^{-5}$	
50	$9,7 \cdot 10^{-5}$		↓	50	$3,2 \cdot 10^{-5}$	
100	$1,4 \cdot 10^{-4}$		↓	100	$4,6 \cdot 10^{-5}$	
200	S. J.	↓	↓	200	S. J.	↓

2	$1,2 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	↑	2	$6,6 \cdot 10^{-8}$ A.	↑
4	$1,9 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	4	$8,0 \cdot 10^{-8}$	↑
8 ↑	$2,2 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	8	$1,0 \cdot 10^{-7}$	↑
20 ↓	$2,0 \cdot 10^{-6}$	1000° C	$2 \cdot 10^{-1}$ mm	20	$1,1 \cdot 10^{-7}$	900° C
30	$2,3 \cdot 10^{-6}$		N ₂	30	$1,2 \cdot 10^{-7}$	
50	$3,2 \cdot 10^{-6}$		↓	50	$1,5 \cdot 10^{-7}$	
100	$7,3 \cdot 10^{-8}$		↓	100	$3,9 \cdot 10^{-7}$	
200	S. J.	↓	↓	200	$2,1 \cdot 10^{-6}$	↓

der CaO-Elektrode nur bei Gegenwart des Stickstoffs verändert ist und, wie aus Tab. 6 und 8 ersichtlich, nach Entfernung des Stickstoffs wieder vollkommen denselben Vakuum-effekt zeigt wie vorher, obwohl die Belastung bei den verschiedenen Gasdrucken und Temperaturen mehrere Stunden beansprucht hatte. Die Annahme einer chemischen Reaktion des Stickstoffs mit dem Elektrodenmaterial ist daher nicht zutreffend. Das empfindlichste Kriterium hierfür wäre ein Verbrauch der Reagenzien und eine damit verbundene Nachwirkung auf den Effekt im Vakuum. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß die Störung in der Charakteristik nicht momentan auftritt, sondern sich mit endlicher Geschwindigkeit ausbildet und ebenso wieder bei Steigerung des Potentials verschwindet. Wie ferner aus den Tab. 2—5 hervorgeht, ist die Existenz der Störung von der Geschwindigkeit der Ionen, d. h. von dem angelegten Potential, abhängig, und zwar ist erklärlicherweise bei höherem Druck ein höheres Potential nötig, wie bei niedrigerem Druck, um die Störung auszubilden. Zur Erklärung der Erscheinung kann daher folgende Annahme gemacht werden: Von einer

Tabelle 8.
CaO-Elektrode im Vakuum.

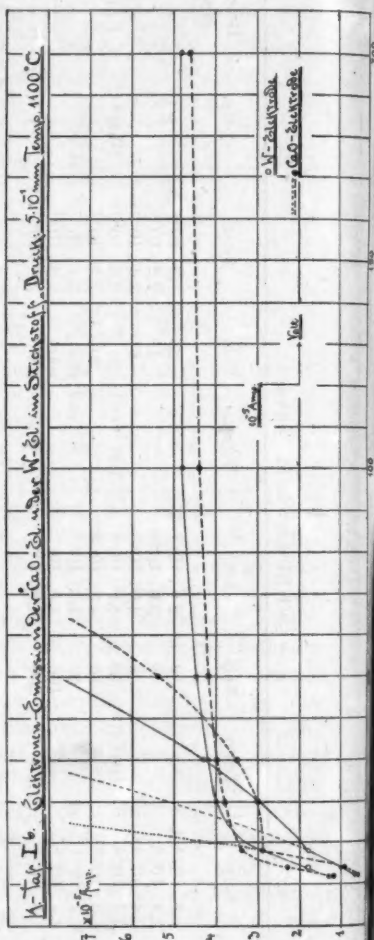
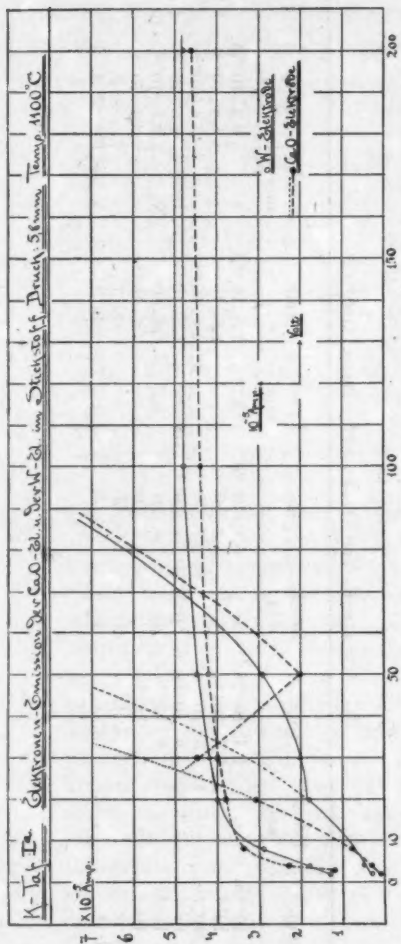
Volt	Amp.	Temp.	Volt	Amp.	Temp.	Volt	Amp.	Temp.	Druck mm
2	$1,1 \cdot 10^{-5}$ A.	↑	2	$2,8 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	2	$1,7 \cdot 10^{-7}$ A.	↑	↑
4	$2,4 \cdot 10^{-5}$	↑	4	$3,6 \cdot 10^{-6}$	↑	4	$2,2 \cdot 10^{-7}$	↑	↑
8	$3,4 \cdot 10^{-5}$	↑	8	$4,0 \cdot 10^{-6}$	↑	8	$2,4 \cdot 10^{-7}$	↑	↑
20	$3,7 \cdot 10^{-5}$	1100° C	20	$4,2 \cdot 10^{-6}$	1000° C	20	$2,6 \cdot 10^{-7}$	1000° C	~ $1 \cdot 10^{-6}$
30	$4,0 \cdot 10^{-5}$	↑	30	$4,3 \cdot 10^{-6}$	↑	30	$2,7 \cdot 10^{-7}$	↑	↑
50	$4,2 \cdot 10^{-5}$	↑	50	$4,4 \cdot 10^{-6}$	↑	50	$2,7 \cdot 10^{-7}$	↑	↑
100	$4,4 \cdot 10^{-5}$	↑	100	$4,5 \cdot 10^{-6}$	↑	100	$2,8 \cdot 10^{-7}$	↑	↑
200	$4,5 \cdot 10^{-5}$	↑	200	$4,6 \cdot 10^{-6}$	↑	200	$2,8 \cdot 10^{-7}$	↑	↑

Tabelle 9.

CaO-Elektrode im Stickstoff. Temp. 1100° C.

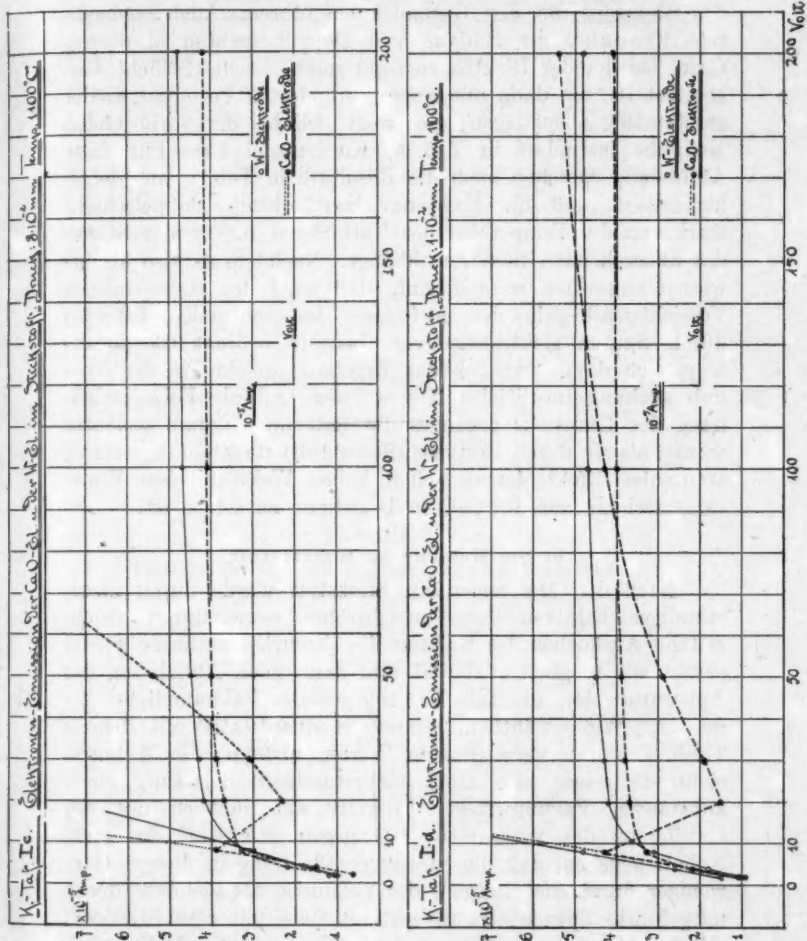
Volt	Amp.	Druck mm	Amp.	Druck mm	Amp.	Druck mm	Amp.	Druck mm	Amp.	Druck mm
2	$1,5 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	$3,1 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	$6,1 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	$7,5 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	$9,3 \cdot 10^{-6}$ A.	↑
4	$3,1 \cdot 10^{-6}$	↑	$7,7 \cdot 10^{-6}$	↑	$1,2 \cdot 10^{-5}$	↑	$1,5 \cdot 10^{-5}$	↑	$1,8 \cdot 10^{-5}$	↑
8	$7,7 \cdot 10^{-6}$	↑	$1,5 \cdot 10^{-5}$	↑	$2,7 \cdot 10^{-5}$	↑	$3,4 \cdot 10^{-5}$	↑	$3,4 \cdot 10^{-5}$	↑
20	$2,6 \cdot 10^{-6}$	5,5	$1,5 \cdot 10^{-5}$	↑	$1,2 \cdot 10^{-5}$	↑	$1,2 \cdot 10^{-5}$	↑	$1,5 \cdot 10^{-5}$	↑
30	$4,5 \cdot 10^{-6}$	N ₂	$1,9 \cdot 10^{-5}$	↑	$1,8 \cdot 10^{-5}$	↑	$1,6 \cdot 10^{-5}$	↑	$2,1 \cdot 10^{-5}$	↑
50	$1,8 \cdot 10^{-6}$	↑	$3,8 \cdot 10^{-5}$	↑	$4,4 \cdot 10^{-5}$	↑	$3,4 \cdot 10^{-5}$	↑	$3,4 \cdot 10^{-5}$	↑
100	S. J.	↑	S. J.	↑	S. J.	↑	S. J.	↑	S. J.	↑
200	S. J.	↑	S. J.	↑	S. J.	↑	S. J.	↑	S. J.	↑

gewissen Ionengeschwindigkeit an wird der eingeleitete Stickstoff chemisch dissoziiert; der äußerst reaktionsfähige ein-



atomige Stickstoff reagiert dann mit den Spuren elektro-negativer Gase, die entweder mitgeführt oder im Ent-ladungsrohr noch vorhanden waren. Auf diese Weise bilden

sich nach der Theorie von Lenard¹⁾ größere elektronegative Molekülkomplexe aus, die das Elektron vorübergehend ab-



sorbieren, durch erneute Zusammenstöße bei höherer Geschwindigkeit jedoch wieder abgeben. Ferner hat auch schon

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 40. p. 391. 1913.

Franck¹⁾ darauf hingewiesen, daß die geringsten Verunreinigungen im Stickstoff sofort zu unelastigen Zusammenstößen des Elektrons mit den Gasmolekülen führen. Auch beobachtete Franck²⁾ die Bildung von Doppelschichten in diesem Gase, bei der der Elektronenstrom sinkt, bis die Schicht ausgebildet ist, um dann mit einem veränderten Potential wieder gesetzmäßig anzusteigen; dies zeigt sich bei der vorliegenden Meßreihe besonders in Tab. 5, Kurventafel 1 d. Für diese Auffassung sprechen auch die Resultate in Tab. 7, aus denen hervorgeht, daß die Existenz einer solchen Doppelschicht stark von der Temperatur der Kathode, d. h. von der Stärke des übergelassenen Stromes abhängt. Nachdem es also als erwiesen angesehen werden muß, daß trotz der angewendeten Vorsichtsmaßregeln das Auftreten des anormalen Effektes durch Spuren elektronegativer Gasreste bedingt ist, so erklärt sich damit zugleich das Ergebnis, welches in der Voruntersuchung im Stickstoff gewonnen und als Folgeerscheinung des Emissionsvorganges des CaO im Vakuum gedeutet wurde, als ein durch Restgase (Sauerstoff) stark herabgesetzter anormaler Effekt, der an sich in keiner Weise mit dem Emissionsmechanismus des CaO in Beziehung zu setzen ist.

b) Die Messung im Wasserstoff.

Nach den Messungen im Stickstoff wurde durch mehrstündiges Erhitzen der Versuchsrohre sowie durch gleichzeitiges Auskochen des Kaliums die Versuchsanordnung wieder soweit wie möglich evakuiert und dann nach Abkühlung der Apparatur der in Tab. 10 angegebene Vakuumeffekt gemessen. Wie ersichtlich, stimmt er quantitativ mit den in Tab. 1 und 8 verzeichneten Werten überein; die Wehnelt-elektrode zeigte also trotz mehrstündiger Belastung einen konstanten Vakuumeffekt. Hiermit war zugleich mit der Indifferenz des wirksamen CaO gegen Stickstoff der erste Anhalt gegeben, daß die Störungserscheinung in diesem Gase weniger durch die Restgase des Vakuums, als vielmehr durch mitgeführte Spuren elektronegativer Gase mit dem Stickstoff selbst bedingt war. Wie noch durch einen Kontrollversuch gezeigt werden wird, bestätigte sich diese Vermutung. Wieweit

1) J. Franck, Verh. d. D. Physik. Ges. 12. p. 613. 1910.

2) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Physik. Ges. 15. p. 391. 1913.

Tabelle 10.

CaO-Elektrode und W-Elektrode im Vakuum.

Volt	CaO-El.	Temp.	Druck	Volt	W-El.	Temp.
2	$1,1 \cdot 10^{-5}$ A.	↑	↑	2	$1,0 \cdot 10^{-5}$ A.	↑
4	$2,2 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	4	$1,8 \cdot 10^{-5}$	↑
8	$3,5 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	8	$3,0 \cdot 10^{-5}$	↑
20	$3,7 \cdot 10^{-5}$	1100° C	$-1 \cdot 10^{-6}$ mm	20	$4,1 \cdot 10^{-5}$	1200° C
30	$3,8 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	30	$4,2 \cdot 10^{-5}$	↑
50	$3,9 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	50	$4,3 \cdot 10^{-5}$	↑
100	$4,2 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	100	$4,7 \cdot 10^{-5}$	↑
200	$4,3 \cdot 10^{-5}$	↓	↓	200	$4,8 \cdot 10^{-5}$	↓

2	$2,5 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	↑	2	$2,0 \cdot 10^{-6}$ A.	↑
4	$3,4 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	4	$2,9 \cdot 10^{-6}$	↑
8	$3,9 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	8	$3,9 \cdot 10^{-6}$	↑
20	$4,1 \cdot 10^{-6}$	1000° C	$-1 \cdot 10^{-6}$ mm	20	$4,5 \cdot 10^{-6}$	1050° C
30	$4,2 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	30	$4,6 \cdot 10^{-6}$	↑
50	$4,2 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	50	$4,7 \cdot 10^{-6}$	↑
100	$4,3 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	100	$4,8 \cdot 10^{-6}$	↑
200	$4,3 \cdot 10^{-6}$	↓	↓	200	$4,85 \cdot 10^{-6}$	↓

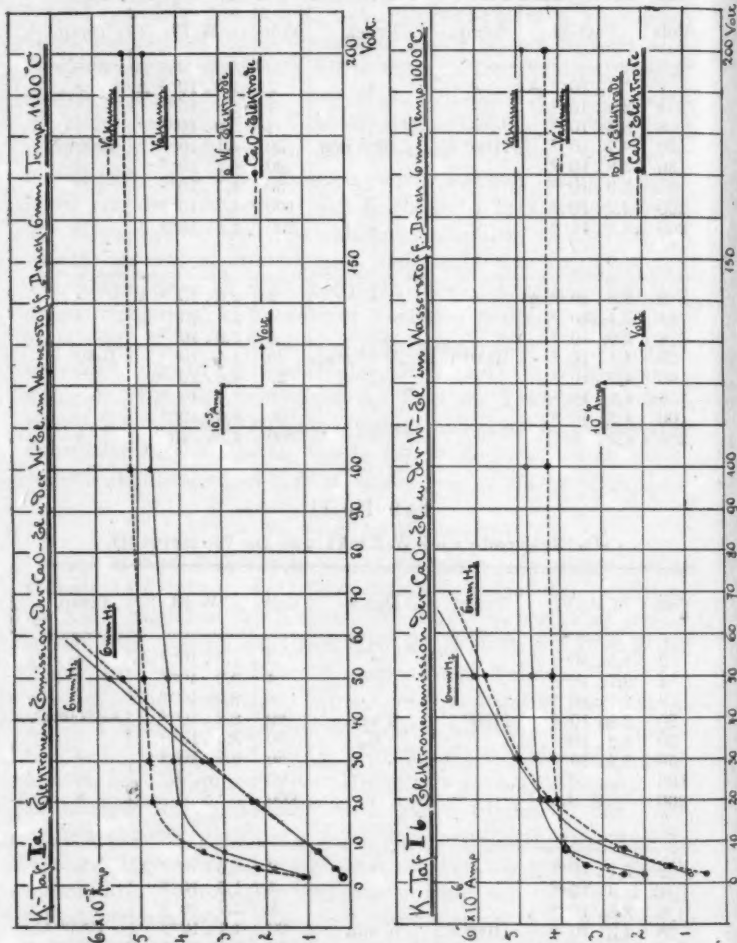
Tabelle 11.

CaO-Elektrode und W-Elektrode im Wasserstoff.

Volt	CaO-El.	Temp.	Druck	Volt	W-El.	Temp.
2	$1,5 \cdot 10^{-6}$ A.	↑	↑	2	$1,5 \cdot 10^{-6}$ A.	↑
4	$3,1 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	4	$3,0 \cdot 10^{-6}$	↑
8	$7,7 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	8	$8,0 \cdot 10^{-6}$	↑
20	$2,3 \cdot 10^{-5}$	1100° C	6 mm	20	$2,2 \cdot 10^{-5}$	~1200° C
30	$3,3 \cdot 10^{-5}$	↑	H ₂	30	$3,5 \cdot 10^{-5}$	↑
50	$5,4 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	50	$5,7 \cdot 10^{-5}$	↑
100	S. J.	↑	↑	100	S. J.	↑
200	S. J.	↓	↓	200	S. J.	↓

2	$5,1 \cdot 10^{-7}$ A.	↑	↑	2	$8,6 \cdot 10^{-7}$ A.	↑
4	$1,4 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	4	$1,5 \cdot 10^{-6}$	↑
8	$2,5 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	8	$2,7 \cdot 10^{-6}$	↑
20	$4,3 \cdot 10^{-6}$	1100° C	6 mm	20	$4,4 \cdot 10^{-6}$	~1050° C
30	$5,0 \cdot 10^{-6}$	↑	H ₂	30	$5,1 \cdot 10^{-6}$	↑
50	$5,8 \cdot 10^{-6}$	↑	↑	50	$6,1 \cdot 10^{-6}$	↑
100	$1,2 \cdot 10^{-5}$	↑	↑	100	$1,3 \cdot 10^{-5}$	↑
200	S. J.	↓	↓	200	S. J.	↓

die Konstanz der Wolframelektrode erhalten geblieben ist, läßt sich wegen der ungenauen Temperaturmessung nur quali-



tativ bestätigen. Nachdem die Vakuumwerte bei der Elektrode aufgenommen worden waren, wurde die Apparatur mit Wasserstoff mehrmals durchgespült und dann ein Druck von

6 mm hergestellt. Der bei diesem Druck gemessene Effekt ist in Tab. 11 verzeichnet und in Kurventafel 2 a und b graphisch aufgetragen. Das Ergebnis ist eine völlige Übereinstimmung des Elektronenstromes des CaO mit dem des W, und zwar bei beiden verwendeten Temperaturen. Da jedoch bei solch hohem Druck die Gesetzmäßigkeit der Gasentladung wenig durchforscht ist und die etwa in Aussicht stehende Beweisführung der Indifferenz des emittierenden CaO gegen ionisierten Wasserstoff von ausschlaggebender Bedeutung für den Emissionsmechanismus der Wehneltelktrode sein würde, so mußte in der vorliegenden Arbeit dieses Problem besonders ausführlich untersucht werden. Zur näheren Aufklärung des Verhaltens der CaO-Elektrode im Wasserstoff wurde daher noch bei Druckvariation die in Tab. 12 angegebenen Elektronenströme gemessen. In Kurventafel 3 sind die erhaltenen Werte in Abhängigkeit vom Druck graphisch aufgetragen. Wie ersichtlich, tritt hier eine Gesetzmäßigkeit zutage, die unmittelbar zu einer quantitativen Berechnung der Emissionswerte anregt. Obwohl sofort zu erkennen war, daß die von Townsend¹⁾ theoretisch behandelte Gesetzmäßigkeit der Stoßionisation vorlag, war es dennoch zunächst schwierig, hieran anzuknüpfen, da bei der für rein qualitative Untersuchungen geeigneten Elektrodenanordnung der Abstand nicht gemessen werden konnte, sondern aus den Versuchsergebnissen selbst berechnet werden mußte. Es gelang dies im vorliegenden Falle durch die Anwendung des Stoletowschen Gesetzes. Das nachstehende Gesetz stellte Stoletow im Anschluß an seine Untersuchungen des lichtelektrischen Stromes unter verschiedenen Gasdrucken auf. Nachdem er gefunden hatte, daß der lichtelektrische Strom zwischen parallelen Platten bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft mit abnehmendem Druck zuerst anwächst, einen Höchstwert erreicht und dann bis zu einem bestimmten Endwerte, dem Strom im Vakuum, abnimmt, erkannte er folgende Beziehung:

$$\frac{V}{a \cdot p_m} = \text{const.}$$

Hier bedeutet V die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden in Volt, a deren Abstand in Zentimetern, p_m den Druck

1) J. S. Townsend, The Theorie of Ionisation of Gases by Collision.

Tabelle 12.
CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. 1100° C.

Volt	Amp.	Druck mm	Amp.	Druck mm	Amp.	Druck mm	Amp.	Druck mm	Amp.	Druck mm
2	$2 \cdot 10^{-6}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$2 \cdot 10^{-6}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$3 \cdot 10^{-6}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$4 \cdot 10^{-6}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$5 \cdot 10^{-6}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$
4	$5 \cdot 10^{-6}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$6 \cdot 10^{-6}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$7 \cdot 10^{-6}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$9 \cdot 10^{-6}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$
8	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$
20	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$
30	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$
50	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$
100	S. J.	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	S. J.	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	S. J.	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	S. J.	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$
200	S.	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	S. J.	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	S. J.	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	S. J.	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$\leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow$

in Millimetern Hg, bei dem der Strom seinen Höchstwert erreicht. Die Erscheinung des lichtelektrischen Stromes bei Druckvariation des eingeleiteten Gases wurden dann besonders von Townsend näher aufgeklärt. Auf Grund der Stoßionisationstheorie gelangte Townsend zu folgender Gleichung:

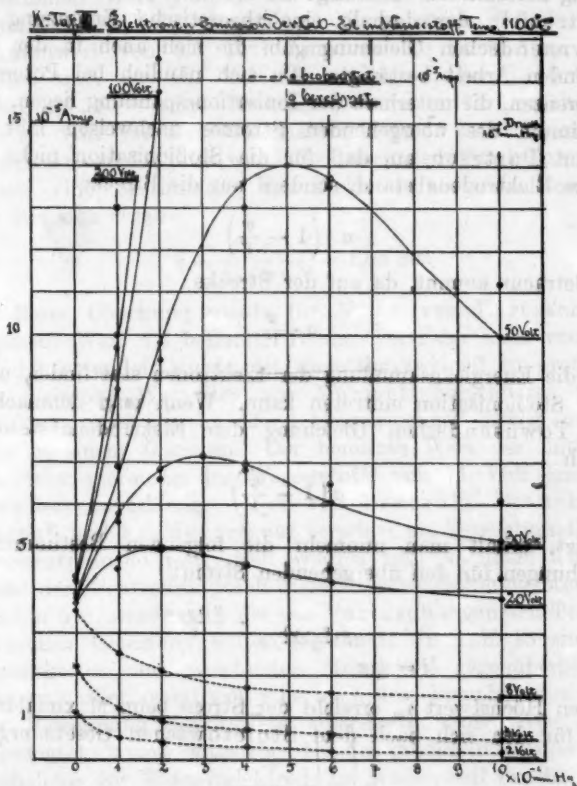
$$\frac{n}{n_0} = e^{a \cdot a}$$

Hier bedeutet n_0 die Anzahl der von der Kathode emittierten Elektronen im Vakuum, während n die Anzahl der Ionen ist, die die Anode erreicht. Unter a ist die Anzahl der Ionen zu verstehen, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Gasstrecke von 1 cm durch Stoß erzeugt. Ferner erkannte Townsend, daß zwischen dieser Zahl a und dem Gasdruck p sowie der Feldstärke E folgender Zusammenhang besteht:

$$\frac{a}{p} = N e^{-\frac{N \psi p}{E}},$$

wobei die Konstante ψ die mittlere Ionisationsspannung, also die Potentialdifferenz bedeutet, die ein Elektron frei durchlaufen muß, um die zur Stoßionisation nötige

kinetische Energie zu gewinnen. N bedeutet die Stoßzahl des Elektrons und ist gleich dem reziproken Wert seiner mittleren freien Weglänge. Setzt man den obigen Wert von α in die



von Townsend aufgestellte Grundgleichung ein, so erhält man für den übergelassenen Strom folgende Formel:

$$i = i_0 e^{\alpha p N e^{-\frac{N \alpha p}{E}}} = i_0 e^{\alpha p N e^{-\frac{N \alpha p a}{V}}}$$

wobei für die Feldstärke

$$E = \frac{V}{a}$$

gesetzt ist. Es zeigte sich nun aber besonders an den Messungen von Stoletow, daß die Maximalstromstärken bedeutend geringer sind, als die aus der Townsendschen Gleichung berechneten. Bestätigt wurde dieses Resultat auch von Partzsch¹⁾, der deshalb eine theoretische Ergänzung der Townsendschen Gleichung gab, die sich auch in der vorliegenden Arbeit bestätigte. Da sich nämlich bei Potentialdifferenzen, die unterhalb der Ionisationsspannung liegen, kein Maximum des übergehenden Stromes nachweisen läßt, so nimmt Partzsch an, daß für die Stoßionisation nicht der ganze Elektrodenabstand, sondern nur die Strecke

$$a \cdot \left(1 - \frac{\psi}{V}\right)$$

in Betracht kommt, da auf der Strecke

$$a \cdot \frac{\psi}{V}$$

nur die Energieansammlung der Elektronen stattfindet, nicht aber Stoßionisation eintreten kann. Wenn man demnach in der Townsendschen Gleichung den Elektrodenabstand a durch

$$a \left(1 - \frac{\psi}{V}\right)$$

ersetzt, erhält man nunmehr die folgenden Bestimmungsgleichungen für den übergehenden Strom:

$$i = i_0 e^{\frac{a(V-\psi)}{V} \cdot p} - \frac{N \psi p \cdot a}{V}$$

Seinen Höchstwert i_m erreicht der Strom beim Maximaldruck p_m , für den sich nach dem Stoletowschen Gesetz ergibt:

$$p_m = \frac{V}{a \cdot \psi \cdot N}$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in die obige Bestimmungsgleichung ergibt sich für den Maximalstrom:

$$i_m = i_0 e^{\frac{V-\psi}{\psi}}$$

1) A. Partzsch, Ann. d. Phys. 40. p. 157. 1913.

Im Anschluß an die obigen Theorien ging ich nun in der Weise vor, daß ich nach der letzten Gleichung, in der ich für ψ den von Franck und Hertz¹⁾ auf direkte Methode bestimmten Wert von 11 Volt einsetzte und den Maximalstrom bei 20 Volt berechnete. Dieser ergab sich für den Vakuumwert von $3,8 \cdot 10^{-5}$ Amp. zu $5,0 \cdot 10^{-5}$ Amp. Gefunden war, wie aus Tab. 12 hervorgeht, bei $2 \cdot 10^{-1}$ mm Druck $4,9 \cdot 10^{-5}$ Amp. Es konnte also in erster Annäherung für 20 Volt für den Maximaldruck $p_m = 2 \cdot 10^{-1}$ mm angenommen werden. Es war daher nach dem Stoletowschen Gesetz eine Bestimmung des Elektrodenabstandes möglich, für den sich ergab:

$$a = \frac{V}{p_m \cdot \psi \cdot N} = 1,65 \text{ cm.}$$

In dieser Gleichung wurde für N der von Partzsch angegebene Wert 5,5 benutzt. Dieser Wert, der auch von Lenard²⁾ gefunden wurde, ist ungefähr zweimal so groß wie der reziproke Wert der von Maxwell berechneten freien Weglänge eines verschwindend kleinen schnell bewegten Körpers in einem Gasraum. Der benutzte Wert der mittleren Ionisationsspannung des Wasserstoffs von 11 Volt erscheint besonders zuverlässig, da er von Lenard²⁾, Franck und Hertz³⁾ und Fr. Meyer⁴⁾ auf verschiedene Versuchsmethoden übereinstimmend festgestellt worden ist. Nachdem der Abstand der Elektroden durch diese Zwischenrechnung bestimmt worden war, wurde nach der von Partzsch ergänzten Townsendschen Gleichung weiter gerechnet. In Tab. 13 sind die beobachteten und berechneten Stromwerte gegenübergestellt. Wie ersichtlich, zeigt sich eine nach dem komplizierten Gang der Berechnung unerwartete Übereinstimmung. Wie schon angedeutet, konnte man aber bei der großen Wichtigkeit des Verhaltens der Wehnelt Elektrode im Wasserstoff für die Emissionstheorie des CaO sich nicht mit diesem ersten Resultat des Vorversuches begnügen, wenn auch die elektrochemische Emissionstheorie, die Fredenhagen durch das in der Vor-

1) J. Franck u. G. Hertz, Ber. d. D. Physik. Ges. 15. p. 34. 1913.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 190. 1902.

3) J. Franck u. G. Hertz, l. c

4) Fr. Meyer, Heidelberger Diss.

Tabelle 13:

 $x = 1,653 \text{ cm. CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. } 1100^\circ.$

Druck	20 Volt		30 Volt		50 Volt		100 Volt		200 Volt	
	i beob.	i ber.	i beob.	i ber.	i beob.	i ber.	i beob.	i ber.	i beob.	i ber.
0,1 mm	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,74 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$5,74 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$6,79 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,73 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
0,2 mm	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$4,99 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$6,86 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$9,83 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	S. J.	—
0,4 mm	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$4,63 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$6,97 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	S. J.	—	S. J.	—
0,6 mm	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$6,07 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	S. J.	—	S. J.	—
0,6 mm	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$5,19 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$9,92 \cdot 10^{-5}$	S. J.	—	S. J.	—
i max.	$4,99 \cdot 10^{-5}$		$7,15 \cdot 10^{-5}$		$1,40 \cdot 10^{-4}$		$8,25 \cdot 10^{-4}$		$2,39 \cdot 10^{-3}$	
p max.	0,2 mm		0,3 mm		0,6 mm		1 mm		2 mm	

untersuchung beobachtete anormale Verhalten der CaO-Elektrode im Wasserstoff von neuem bestätigt sah, durch das obige Versuchsergebnis noch bedeutend mehr an Wahrscheinlichkeit verloren hat, wie durch die weniger befriedigenden Ergebnisse im Stickstoff, vor allem, wenn man berücksichtigt, daß Wilson¹⁾ gezeigt hat, daß eine reine Platinelektrode sich vollkommen anormal im Wasserstoff benimmt und durchaus nicht der von Townsend aufgestellten Gesetzmäßigkeit folgt. Sollte es also im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit gelingen, das obige Ergebnis durch eine quantitative Versuchsmethode zu bestätigen, so würde damit auf indirektem Wege von neuem auch das von Deininger²⁾ gewonnene Resultat als richtig erkannt werden. Deininger fand nämlich, daß das CaO, unabhängig von dem Elektrodenmaterial, auf dem es sich befindet, vollkommen unveränderte spezifische Konstante der Richardsonschen Gleichung zeigt, für den gemessenen Elektronenstrom also die aus der metallischen Unterlage kommenden Elektronen keine Rolle spielen. Dieses Resultat deckt sich auch mit dem Befund von Frank Horton³⁾, der durch Versuche anderer Art zu dem gleichen Ergebnis kam. Es wird jedoch erst später auf diese Arbeiten näher einzugehen sein, ebenso wie auf eine ausführliche Diskussion des Gültigkeitsbereiches der Townsendschen Annahme in Rücksicht auf die von Franck und Hertz⁴⁾ aufgestellte Kinematik der Stoßionisation von Gasmolekülen durch Elektronen. Bei einem Vergleich der Resultate des Vorversuches im Stickstoff mit denen im Wasserstoff muß gesagt werden, daß die Gegenwart geringer Spuren elektro-negativer Gasreste auch im Wasserstoff anzunehmen ist, daß aber dieses Gas bedeutend unempfindlicher gegen solche Verunreinigungen ist als der Stickstoff, wie dies von Chattok und Tyndall⁵⁾ durch Beweglichkeitsmessungen eingehend untersucht ist. Die späteren Messungen im Wasserstoff werden diese Annahme bestätigen.

1) H. A. Wilson, Phil. Trans. 208. p. 247. 1908.

2) F. Deininger, l. c.

3) Frank Horton, Phil. Mag. 28. p. 244. 1914.

4) J. Franck u. G. Hertz, Ber. d. D. Physik. Ges. 16. p. 12. 1914.

5) A. P. Chattok u. A. M. Tyndall, Phil. Mag. 20. p. 450. 1910.

c) Die Messung im Sauerstoff.

Obwohl die mit der vorliegenden Meßmethode zu erzielenden Resultate im Sauerstoff von keiner Bedeutung für die Theorie der Wirksamkeit des CaO sein konnten, wie dies schon durch die Erfahrungen anderer Forscher vorauszusehen war, so müssen sie doch hiermit verzeichnet werden, da die bei der Voruntersuchung¹⁾ im Sauerstoff erzielten anormalen Versuchsergebnisse ebenfalls im Sinne der elektrochemischen Emissionstheorie gedeutet worden sind, ferner aber auch deshalb, weil durch die vom Verfasser beobachtete, die Emission stark verkleinernde Nachwirkung des Sauerstoffs geeignet erscheint, eine Aufklärung zu geben über die Ursache der bei der Voruntersuchung beobachteten starken Herabsetzung durch Stickstoff und Vergrößerung des Effektes durch Wasserstoff. Die Meßreihe der Voruntersuchung wurde mit Messungen im Sauerstoff begonnen und ebenfalls nach Wiederherstellung des Vakuums ein ungefähr zehnmal kleinerer Vakuumeffekt beobachtet, wofür auf Grund der elektrochemischen Theorie durch den Verbrauch des CaO eine Erklärung gegeben wird. Daß es aber tatsächlich die bei der Anordnung unentfernbaren Sauerstoffreste waren, zeigt sich an den Stromwerten im Stickstoff, die infolge der starken Verunreinigung mit Sauerstoff ebenfalls unter den Vakuumwert herabgesetzt sind. Da, wie gezeigt, der Wasserstoff in bezug auf seine Ionenbeweglichkeit bedeutend weniger empfindlich gegen elektro-negative Gasreste ist, so ist es dann erklärlich, daß in diesem Gas eine starke Vergrößerung des Effektes besonders in bezug auf den durch die Sauerstoffreste herabgesetzten Vakuumwert beobachtet wird. Endgültig bewiesen werden diese Annahmen durch den stark vergrößerten Vakuumeffekt, der sich nach den Messungen im Wasserstoff einstellt. Die nachwirkende Vergrößerung erklärt sich durch die Reinigung des Versuchsröhres nach Durchspülung mit dem sauerstofffreien, durch Palladium eingeführten Wasserstoff. Bei der Voruntersuchung wurde diese Erscheinung durch die Annahme einer chemischen Reaktion des Wasserstoffs mit dem CaO und einer dadurch herbeigeführten besseren Verteilung des Oxyds auf der metallischen Unterlage gedeutet. Aus obiger Auseinandersetzung

1) K. Fredenhagen, l. c.

geht jedenfalls hervor, daß man bei der Voruntersuchung ein vollkommen anderes Resultat über das Verhalten der Wehneltelektrode in Gasen erhalten hätte, wenn die Versuchsreihe nicht mit Messungen im Sauerstoff begonnen worden wäre, der bei der angewendeten Versuchsanordnung nicht vollständig wieder entfernt werden konnte und durch seine Nachwirkung zu den beobachteten Störungserscheinungen Anlaß gab. Es erübrigt sich daher, auf die Theorien näher einzugehen, die auf Grund der Annahme elektrochemischer zur Emission von Elektronen führender Reaktionen der eingeführten Gase mit dem CaO für alle diese Erscheinungen gegeben wurden, nachdem erwiesen ist, daß es sich lediglich um sekundäre Störungseffekte handelte.

In bezug auf Messungen im Sauerstoff stimmen nun die Erfahrungen aller Forscher überein, daß infolge der starken Elektronenaffinität dieses Gases Stoßionisationsmessungen über größere Gassrecken unmöglich sind. Durch diese Elektronenaffinität werden die Elektronen direkt dem Molekül angelagert und hierdurch die Beweglichkeit und mittlere freie Weg-

Tabelle 14.
CaO-Elektrode im Vakuum.

Volt	Amp.	Temp.	Volt	Amp.	Temp.	Volt	Amp.	Temp.	Druck
2	$1.0 \cdot 10^{-5}$ A.	1100° C	2	$2.1 \cdot 10^{-6}$ A.	1000° C	2	$1.5 \cdot 10^{-7}$ A.	900° C	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mm
4	$2.4 \cdot 10^{-5}$		4	$3.1 \cdot 10^{-6}$		4	$1.9 \cdot 10^{-7}$		
8	$3.1 \cdot 10^{-5}$		8	$3.5 \cdot 10^{-6}$		8	$2.2 \cdot 10^{-7}$		
20	$3.3 \cdot 10^{-5}$	1100° C	20	$3.7 \cdot 10^{-6}$	1000° C	20	$2.5 \cdot 10^{-7}$	900° C	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mm
30	$3.4 \cdot 10^{-5}$		30	$3.8 \cdot 10^{-6}$		30	$2.5 \cdot 10^{-7}$		
50	$3.6 \cdot 10^{-5}$		50	$3.8 \cdot 10^{-6}$		50	$2.5 \cdot 10^{-7}$		
100	$3.9 \cdot 10^{-5}$	1100° C	100	$3.9 \cdot 10^{-6}$	1000° C	100	$2.6 \cdot 10^{-7}$	900° C	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mm
200	$4.0 \cdot 10^{-5}$		200	$3.9 \cdot 10^{-6}$		200	$2.6 \cdot 10^{-7}$		

länge der Ionen ganz bedeutend herabgesetzt. Franck und Hertz¹⁾ gelang es trotz Anwendung von Platinelektroden daher nicht, bei ihren Messungen über die Elektronenreflexion an Gas-molekülen die im Sauerstoff sofort auftretenden Polarisations-schichten zu vermeiden, so daß die Messungen in diesem Gase zu keinem Resultat führten. Jedenfalls ist mit Sicher-heit zwischen ionisiertem Sauerstoff und den Elektronen eine chemische Affinität²⁾ anzunehmen, wodurch eine Absätti-gung der freien Valenzen des ionisierten Sauerstoffs durch die Elektronen herbeigeführt wird. Auch ist von Warburg³⁾ erwiesen, daß die Ozonbildung die negative Leitfähigkeit stark erniedrigt. Nach Kenntnisnahme aller dieser Singulari-täten der Elektrizitätsleitung im Sauerstoff erscheint es daher von vornherein ausgeschlossen, bei der angewendeten Ver-suchsmethode durch Messungen mit der CaO-Elektrode in diesem Gase irgendwelche Schlüsse ziehen zu können auf die Elektronenemission des CaO im Vakuum. In Tab. 14 ist zu-nächst wieder der auch nach den Messungen im Wasserstoff unveränderte Vakuumeffekt angegeben.⁴⁾ Tab. 15 enthält die unter verschiedenen Sauerstoffdrucken und bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Emissionswerte. Wie aus Kur-ventafel 4 a—c ersichtlich, ist die Herabsetzung des Effektes abhängig von der übergelassenen Stromdichte, der angelegten Spannung und dem Druck des Sauerstoffs. Die Herabsetzung nimmt zu bei Erniedrigung der Temperatur und des Poten-tials und bei Erhöhung des Druckes. Es erklärt sich dies durch die in allen drei Fällen verminderte Wirkung der Stoß-ionisation. Diese Ergebnisse im Sauerstoff decken sich voll-kommen mit den bei der Voruntersuchung von Fredenhagen in diesem Gas gewonnenen Resultaten. Wie schon hervor-gehoben, zeigt der Sauerstoff in den geringsten Spuren, die zunächst aus dem Entladungsrohr nicht entfernt werden können, eine bis in das Vakuum reichende, den Effekt herab-setzende Nachwirkung. Auch durch stundenlanges Erhitzen des Versuchsrohres war es, da die Anode nicht ausgeglüht werden konnte, bei der vorliegenden Versuchsreihe nicht

1) J. Franck u. G. Hertz, Ber. d. D. Physik. Ges. 12 p. 291. 1910.

2) J. Stark, Ber. d. D. Physik. Ges. 16. p. 309. 1913.

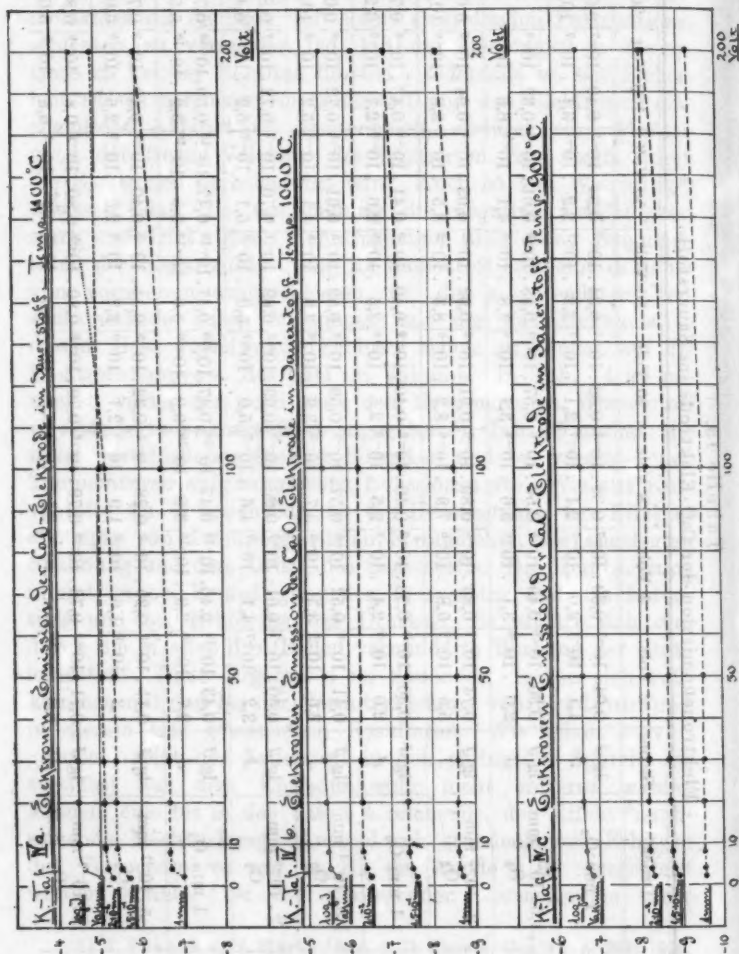
3) E. Warburg, Ann. d. Phys. 18. p. 464. 1904 u. 2. p. 295. 1910.

4) Vgl. P. Neubert, Leipziger Diss. 1913.

Tabelle 15.
Elektronenemission der CaO-Elektrode im Sauerstoff.

Temp.	Druck	Strom	2 Volt	4 Volt	8 Volt	20 Volt	30 Volt	50 Volt	100 Volt	200 Volt
1110° C ↕	1 mm O ₂	lg J	0,04 · 10 ⁻⁷	0,30 · 10 ⁻⁷	0,32 · 10 ⁻⁷	0,32 · 10 ⁻⁷	0,34 · 10 ⁻⁷	0,34 · 10 ⁻⁷	0,49 · 10 ⁻⁷	0,01 · 10 ⁻⁶
		J	1,1 · 10 ⁻⁷	2,0 · 10 ⁻⁷	2,1 · 10 ⁻⁷	2,1 · 10 ⁻⁷	2,2 · 10 ⁻⁷	2,2 · 10 ⁻⁷	3,1 · 10 ⁻⁷	10,3 · 10 ⁻⁷
	1,5 · 10 ⁻¹ mm O ₂	lg J	0,30 · 10 ⁻⁶	0,49 · 10 ⁻⁶	0,56 · 10 ⁻⁶	0,57 · 10 ⁻⁶	0,58 · 10 ⁻⁶	0,61 · 10 ⁻⁶	0,82 · 10 ⁻⁶	—
		J	2,0 · 10 ⁻⁶	3,1 · 10 ⁻⁶	3,6 · 10 ⁻⁶	3,7 · 10 ⁻⁶	3,8 · 10 ⁻⁶	4,1 · 10 ⁻⁶	6,6 · 10 ⁻⁶	—
	2 · 10 ⁻² mm O ₂	lg J	0,74 · 10 ⁻⁶	0,83 · 10 ⁻⁶	0,89 · 10 ⁻⁶	0,91 · 10 ⁻⁶	0,92 · 10 ⁻⁶	0,93 · 10 ⁻⁶	0,94 · 10 ⁻⁶	0,03 · 10 ⁻⁶
		J	5,5 · 10 ⁻⁶	6,8 · 10 ⁻⁶	7,8 · 10 ⁻⁶	8,2 · 10 ⁻⁶	8,3 · 10 ⁻⁶	8,5 · 10 ⁻⁶	8,8 · 10 ⁻⁶	10,7 · 10 ⁻⁶
1000° C ↕	1 mm O ₂	lg J	0,30 · 10 ⁻⁸	0,38 · 10 ⁻⁸	0,40 · 10 ⁻⁸	0,40 · 10 ⁻⁸	0,40 · 10 ⁻⁸	0,41 · 10 ⁻⁸	0,43 · 10 ⁻⁸	0,79 · 10 ⁻⁸
		J	2,0 · 10 ⁻⁸	2,4 · 10 ⁻⁸	2,5 · 10 ⁻⁸	2,5 · 10 ⁻⁸	2,5 · 10 ⁻⁸	2,6 · 10 ⁻⁸	2,7 · 10 ⁻⁸	6,2 · 10 ⁻⁸
	1,5 · 10 ⁻¹ mm O ₂	lg J	0,41 · 10 ⁻⁸	0,52 · 10 ⁻⁸	0,57 · 10 ⁻⁸	0,59 · 10 ⁻⁸	0,59 · 10 ⁻⁸	0,61 · 10 ⁻⁸	0,72 · 10 ⁻⁸	0,03 · 10 ⁻⁷
		J	2,6 · 10 ⁻⁸	3,3 · 10 ⁻⁸	3,7 · 10 ⁻⁸	3,9 · 10 ⁻⁸	3,9 · 10 ⁻⁸	4,1 · 10 ⁻⁸	5,2 · 10 ⁻⁸	10,8 · 10 ⁻⁸
	2 · 10 ⁻² mm O ₂	lg J	0,50 · 10 ⁻⁷	0,61 · 10 ⁻⁷	0,66 · 10 ⁻⁷	0,69 · 10 ⁻⁷	0,69 · 10 ⁻⁷	0,70 · 10 ⁻⁷	0,72 · 10 ⁻⁷	0,80 · 10 ⁻⁷
		J	3,2 · 10 ⁻⁷	4,1 · 10 ⁻⁷	4,6 · 10 ⁻⁷	5,0 · 10 ⁻⁷	5,0 · 10 ⁻⁷	5,1 · 10 ⁻⁷	5,2 · 10 ⁻⁷	6,4 · 10 ⁻⁷
900° C ↕	1 mm O ₂	lg J	0,43 · 10 ⁻¹⁰	0,46 · 10 ⁻¹⁰	0,47 · 10 ⁻¹⁰	0,47 · 10 ⁻¹⁰	0,47 · 10 ⁻¹⁰	0,47 · 10 ⁻¹⁰	0,50 · 10 ⁻¹⁰	0,74 · 10 ⁻¹⁰
		J	2,7 · 10 ⁻¹⁰	2,9 · 10 ⁻¹⁰	3,0 · 10 ⁻¹⁰	3,0 · 10 ⁻¹⁰	3,0 · 10 ⁻¹⁰	3,0 · 10 ⁻¹⁰	3,2 · 10 ⁻¹⁰	5,5 · 10 ⁻¹⁰
	1,5 · 10 ⁻¹ mm O ₂	lg J	0,11 · 10 ⁻⁹	0,20 · 10 ⁻⁹	0,28 · 10 ⁻⁹	0,32 · 10 ⁻⁹	0,34 · 10 ⁻⁹	0,40 · 10 ⁻⁹	0,40 · 10 ⁻⁹	0,77 · 10 ⁻⁹
		J	1,3 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁹	1,9 · 10 ⁻⁹	2,1 · 10 ⁻⁹	2,2 · 10 ⁻⁹	2,2 · 10 ⁻⁹	2,5 · 10 ⁻⁹	6,0 · 10 ⁻⁹
	2 · 10 ⁻² mm O ₂	lg J	0,71 · 10 ⁻⁹	0,76 · 10 ⁻⁹	0,79 · 10 ⁻⁹	0,79 · 10 ⁻⁹	0,80 · 10 ⁻⁹	0,80 · 10 ⁻⁹	0,81 · 10 ⁻⁹	0,89 · 10 ⁻⁹
		J	5,2 · 10 ⁻⁹	5,7 · 10 ⁻⁹	6,1 · 10 ⁻⁹	6,2 · 10 ⁻⁹	6,3 · 10 ⁻⁹	6,4 · 10 ⁻⁹	6,5 · 10 ⁻⁹	6,6 · 10 ⁻⁹

möglich, diese Nachwirkung vollkommen zu beseitigen, wenn es auch gelang, eine allmähliche Erholung zu erzielen. Es ergab



sich also, abgesehen von den Resultaten im Stickstoff durch dieses letzte Ergebnis des Vorversuches von neuem die For-

derung, mit einem Versuchsrohr zu arbeiten, bei dem außer der Vermeidung jeglicher Schliffe sämtliche Metallteile im Vakuum elektrisch ausgeglüht werden konnten. Durch die gewonnenen Resultate im Wasserstoff erschien es gleichzeitig möglich, durch Anwendung einer geometrischen, abmeßbaren Elektrodenanordnung bei weiterer Untersuchung der Elektronenemission des CaO im Wasserstoff die Wirkung der Stoßionisation voraus berechnen zu können und damit eine quantitative Kontrolle zu gewinnen für das über die Theorie der Wirksamkeit des CaO entscheidende Verhalten der Elektrode in diesem Gase.

III. Quantitative Messungen im Wasserstoff.

Obwohl schon der Vorversuch im Wasserstoff ergeben hatte, daß eine quantitative Untersuchungsweise der Wirksamkeit der CaO-Elektrode in diesem Gase möglich sein würde, so gestaltete es sich dennoch schwierig, Versuchsbedingungen zu erzielen, mit denen Resultate gewonnen werden konnten, die nach festgelegten, von der Wirkungsweise der Kathode unabhängigen Theorien vorausberechnet waren. Durch den Vorversuch war schon insofern die Grundbedingung für quantitative Messungen erfüllt, als es gelungen war, die Restgase wenigstens so weit zu beseitigen, daß die Elektronenemission des CaO einen konstanten Charakter zeigte und nicht jene periodenhaften starken Schwankungen auftraten, verbunden mit einer schnellen Zerstörung der Oxydschicht, wie sie sonst regelmäßig beobachtet waren. Bei einem weiteren solchen Verhalten der CaO-Elektrode wäre natürlich jede quantitative Versuchsmethode aussichtslos geblieben. In dieser relativen Konstanz des Effektes ist aber, abgesehen von ganz groben Störungen, durchaus nicht ein Kriterium zu erblicken für die vollkommene Beseitigung der Restgase. Es tritt nämlich bei verhältnismäßig hohem Reinheitsgrad ein Zustand ein, der sich nur äußerst langsam nach einer Richtung weiter entwickelt, so daß sich der Gang dieser Veränderung erst nach tagelanger Beobachtung, und zwar besonders nach längeren Perioden der Ruhe der Versuchsanordnung, erkennen läßt. So war es, wie gezeigt, bei dem Vorversuch möglich, einen praktisch konstanten Vakuumeffekt zu beobachten, obwohl eine Verunreinigung mit Restgasen vorlag; allerdings von

einem Prozentsatz, für den nur die außerordentliche Empfindlichkeit des Stickstoffs ein Reagens war, während die Konstanten der Richardsonschen Gleichung, wie noch gezeigt werden wird, zahlenmäßig mit den bisher gewonnenen Daten übereinstimmen. Wir werden jedoch, wie noch ausführlich zu behandeln sein wird, in dem Auftreten der Raumladungserscheinung ein bedeutend feineres Mittel gewinnen, die Gegenwart der letzten Restgasspuren zu erkennen. Es ergibt sich dies daraus, daß man in dem mathematischen Ansatz der Raumladungsbedingungen eine statistische Kontrolle der Bewegungsgröße jedes einzelnen Elektrons aufstellt, während alle bisher gegebenen Theorien der Stoßionisation nur die Integralwirkung des übergelassenen Gesamtstromes berücksichtigen, ohne auf die Einzelvorgänge, die sich zwischen Elektron und Gasmolekül in der Entladungsbahn abspielen, näher einzugehen. Die Erfahrungen, die im weiteren Verlauf der Untersuchung durch das Auftreten der Raumladungserscheinung gewonnen wurden, standen jedoch noch nicht zur Verfügung, als diese quantitativen Messungen im Wasserstoff angestellt wurden. Man glaubte daher zunächst von exakten Bedingungen im Vakuum auszugehen und war geneigt, einige bei den Beobachtungen im Wasserstoff regelmäßig auftretende Abweichungen von den nach der Townsendschen Theorie berechneten Stromwerten allein durch die Unvollkommenheit dieser Theorie zu erklären. Abgesehen davon, daß in dem ganzen beobachteten Druck- und Temperaturintervall diese Abweichungen die erwartete Charakteristik niemals vollkommen entstellten, traten sie aber auch im gleichen Sinne auf, als im Anschluß an die Untersuchungen über die Einwirkung des Wasserstoffs auf die Raumladung Messungen bei Druckvariation ausgeführt wurden, so daß der Ionisationsvorgang im H_2 gegen die hier in Frage kommenden Verunreinigungen unempfindlich zu sein scheint.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei dem Vorversuch, nur daß das Versuchsrohr die aus Fig. 3 ersichtliche Konstruktion hatte. Die Elektroden konnten also, wie schon näher beschrieben, ausgeglüht und ihr Abstand kathetometrisch gemessen werden. Ferner war das zur Messung höherer Drucke geeignete McLeodmanometer eingebaut. Fig. 9 gibt eine allgemeine Übersicht über die ganze Versuchsanordnung.

Es ist nun natürlich nicht möglich, das ganze Zahlenmaterial, das mit dieser Anordnung mit verschiedenen Wehnelt-

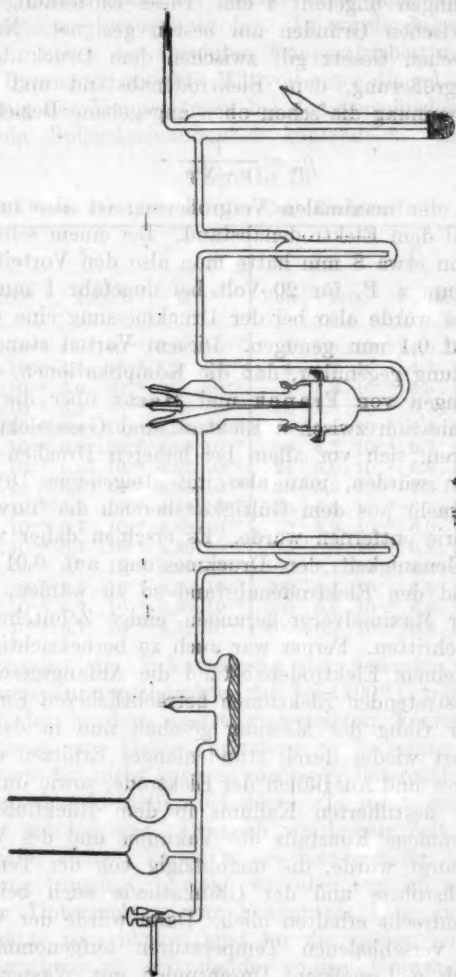


Fig. 9.

elektroden im Wasserstoff aufgenommen wurde, hier wiederzugeben. Es soll vielmehr eine Versuchsreihe ausführlich

vorgeführt werden, deren Resultate jedoch an verschiedenen Elektroden bestätigt sind. Der Elektrodenabstand betrug bei allen Messungen ungefähr 1 cm. Diese Entfernung erschien aus theoretischen Gründen am besten geeignet. Nach dem Stoletowschen Gesetz gilt zwischen dem Druck der maximalen Vergrößerung, dem Elektrodenabstand und der angelegten Spannung die schon oben angegebene Beziehung:

$$p_m = \frac{V}{a \cdot N \psi}.$$

Der Druck der maximalen Vergrößerung ist also umgekehrt proportional dem Elektrodenabstand. Bei einem sehr kleinen Abstand von etwa 3 mm hätte man also den Vorteil gehabt, das Maximum z. B. für 20 Volt bei ungefähr 1 mm zu bekommen; es würde also bei der Druckmessung eine Genauigkeit bis auf 0,1 mm genügen. Diesem Vorteil stand jedoch die Vermutung gegenüber, daß die Komplikationen, die nach den Messungen von Franek und Hertz über die Kinetik der Stoßionisation zwischen Elektron und Gasmolekül zu erwarten waren, sich vor allem bei höheren Drucken bemerkbar machen würden, man also mit steigendem Druck sich mehr und mehr aus dem Gültigkeitsbereich der Townsendschen Theorie entfernen würde. Es erschien daher von Vorteil, die Genauigkeit der Druckmessung auf 0,01 mm zu steigern und den Elektrodenabstand so zu wählen, daß die Drucke der Maximalvergrößerungen einige Zehntelmillimeter nicht überschritten. Ferner war auch zu berücksichtigen, daß bei sehr kleinem Elektrodenabstand die Anfangsgeschwindigkeit der austretenden Elektronen beträchtlicheren Einfluß gewinnt. Der Gang der Messung geschah nun in der Weise, daß zunächst wieder durch stundenlanges Erhitzen des Entladungsrohres und Ausglühen der Elektrode, sowie durch Auskochen des destillierten Kaliums in dem Rückflußrohr für eine vollkommene Konstanz des Vakuums und des Vakuumeffektes gesorgt wurde, die unabhängig von der Temperatur des Versuchsrohres und der Glühkathode auch bei Dauerbelastung aufrecht erhalten blieb. Dann wurde der Vakuumeffekt bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und hierauf nach mehrmaligem Durchspülen mit Wasserstoff ein höherer Gasdruck hergestellt. Von diesem aus wurde dann stufenweise abgepumpt und bei jedem Druck wieder die

Stromcharakteristiken bei den verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Bei der großen Temperaturempfindlichkeit der Emission mußte dabei für genaue Einstellung und Konstanz des Heizstromes gesorgt werden. Es wurde daher bei diesen Messungen neben der absoluten Temperaturbestimmung durch das als Pyrometer geeichte Millivoltmeter die relative Wiederherstellung der Temperaturen bei den verschiedenen Drucken durch ein Spiegelgalvanometer kontrolliert. In Tab. 16 A

Tabelle 16.

Elektronenemissionen der CaO-Elektrode im Vakuum.

A.				B.			
Volt	1100°	1000°	900°	Volt	1100°	1000°	900°
2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
4	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	4	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
8	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	8	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
12	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$4,65 \cdot 10^{-7}$	12	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
16	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$4,75 \cdot 10^{-7}$	16	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$
20	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$4,80 \cdot 10^{-7}$	20	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
24	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,55 \cdot 10^{-6}$	$4,83 \cdot 10^{-7}$	24	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
30	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$	$4,85 \cdot 10^{-7}$	30	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
36	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$4,86 \cdot 10^{-7}$	36	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
50	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	50	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
75	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	75	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
100	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	100	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
200	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	200	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
300	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	300	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
400	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	400	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$

sind zunächst die Vakuumwerte der Emission verzeichnet. Die Stromspannungscharakteristik bei 1100° C zeigt im Gegensatz zu der in dem zuerst verwendeten Versuchsrohr aufgenommenen eine kleine Veränderung. Es zeigen nämlich die Stromwerte bei nicht ganz so niedrigen Potentialen die starke Sättigungscharakteristik, bei denen sie sonst gewöhnlich beobachtet worden war. Dennoch wurde zur Zeit dieser Meßreihe dieser kleinen Variation des Kurvenbildes keine weitere Bedeutung beigelegt, obwohl, wie aber erst im weiteren Verlauf der Untersuchung zur Erkenntnis kam, in ihr bereits die Ansätze zu erblicken sind für die später bei der Raumladungserscheinung auftretende völlige Umwandlung dieser Charakteristik. Wie eine nachträgliche Berechnung der Konstanten der Richardsonschen Gleichung zeigte, war auch

Tabelle 17 a.
Elektronenemission der CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. 900° C.

Druck	$5 \cdot 10^{-3}$ mm	$1 \cdot 10^{-3}$ mm	$1,5 \cdot 10^{-4}$ mm	$2,5 \cdot 10^{-4}$ mm	$3 \cdot 10^{-4}$ mm	$3,9 \cdot 10^{-4}$ mm	$5 \cdot 10^{-4}$ mm
2 Volt	$2,45 \cdot 10^{-7}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$1,80 \cdot 10^{-7}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$
4 "	$3,01 \cdot 10^{-7}$	$2,61 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-7}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$1,79 \cdot 10^{-7}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-7}$
8 "	$3,62 \cdot 10^{-7}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$	$2,96 \cdot 10^{-7}$	$2,70 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-7}$	$2,35 \cdot 10^{-7}$	$2,23 \cdot 10^{-7}$
12 "	$4,80 \cdot 10^{-7}$	$4,74 \cdot 10^{-7}$	$4,76 \cdot 10^{-7}$	$4,79 \cdot 10^{-7}$	$4,62 \cdot 10^{-7}$	$4,49 \cdot 10^{-7}$	$4,22 \cdot 10^{-7}$
16 "	$5,02 \cdot 10^{-7}$	$5,20 \cdot 10^{-7}$	$5,41 \cdot 10^{-7}$	$5,40 \cdot 10^{-7}$	$5,38 \cdot 10^{-7}$	$5,29 \cdot 10^{-7}$	$5,13 \cdot 10^{-7}$
20 "	$5,80 \cdot 10^{-7}$	$5,70 \cdot 10^{-7}$	$5,90 \cdot 10^{-7}$	$6,30 \cdot 10^{-7}$	$6,38 \cdot 10^{-7}$	$6,28 \cdot 10^{-7}$	$6,00 \cdot 10^{-7}$
24 "	$5,72 \cdot 10^{-7}$	$6,11 \cdot 10^{-7}$	$6,53 \cdot 10^{-7}$	$6,97 \cdot 10^{-7}$	$7,10 \cdot 10^{-7}$	$7,15 \cdot 10^{-7}$	$7,62 \cdot 10^{-7}$
30 "	$6,03 \cdot 10^{-7}$	$6,51 \cdot 10^{-7}$	$7,17 \cdot 10^{-7}$	$7,96 \cdot 10^{-7}$	$8,52 \cdot 10^{-7}$	$8,75 \cdot 10^{-7}$	$8,81 \cdot 10^{-7}$
36 "	$6,17 \cdot 10^{-7}$	$6,90 \cdot 10^{-7}$	$7,76 \cdot 10^{-7}$	$8,94 \cdot 10^{-7}$	$9,72 \cdot 10^{-7}$	$10,53 \cdot 10^{-7}$	$10,93 \cdot 10^{-7}$
50 "	$6,52 \cdot 10^{-7}$	$7,32 \cdot 10^{-7}$	$8,53 \cdot 10^{-7}$	$10,62 \cdot 10^{-7}$	$12,30 \cdot 10^{-7}$	$14,13 \cdot 10^{-7}$	$15,90 \cdot 10^{-7}$
75 "	$6,81 \cdot 10^{-7}$	$8,22 \cdot 10^{-7}$	$9,94 \cdot 10^{-7}$	$13,32 \cdot 10^{-7}$	$16,50 \cdot 10^{-7}$	$21,14 \cdot 10^{-7}$	—
100 "	$6,96 \cdot 10^{-7}$	$8,86 \cdot 10^{-7}$	$11,19 \cdot 10^{-7}$	$15,34 \cdot 10^{-7}$	—	—	—
200 "	$7,13 \cdot 10^{-7}$	$9,34 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—	—
Druck	$5,9 \cdot 10^{-1}$ mm	$7 \cdot 10^{-1}$ mm	$7,8 \cdot 10^{-1}$ mm	$8,9 \cdot 10^{-1}$ mm	1 mm	1,15 mm	1,30 mm
2 Volt	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$0,99 \cdot 10^{-7}$	$6,90 \cdot 10^{-7}$	$0,85 \cdot 10^{-7}$	$0,79 \cdot 10^{-7}$	$6,72 \cdot 10^{-7}$
4 "	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-7}$	$0,95 \cdot 10^{-7}$	$0,86 \cdot 10^{-7}$
8 "	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$2,06 \cdot 10^{-7}$	$1,99 \cdot 10^{-7}$	$1,87 \cdot 10^{-7}$	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$1,72 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$
12 "	$4,02 \cdot 10^{-7}$	$3,81 \cdot 10^{-7}$	$3,65 \cdot 10^{-7}$	$3,53 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-7}$	$3,36 \cdot 10^{-7}$	$3,32 \cdot 10^{-7}$
16 "	$5,03 \cdot 10^{-7}$	$4,80 \cdot 10^{-7}$	$4,71 \cdot 10^{-7}$	$4,44 \cdot 10^{-7}$	$4,32 \cdot 10^{-7}$	$4,23 \cdot 10^{-7}$	$4,13 \cdot 10^{-7}$
20 "	$5,84 \cdot 10^{-7}$	$5,49 \cdot 10^{-7}$	$5,39 \cdot 10^{-7}$	$5,12 \cdot 10^{-7}$	$5,03 \cdot 10^{-7}$	$4,97 \cdot 10^{-7}$	$4,85 \cdot 10^{-7}$
24 "	$6,89 \cdot 10^{-7}$	$6,55 \cdot 10^{-7}$	$6,41 \cdot 10^{-7}$	$6,12 \cdot 10^{-7}$	$6,00 \cdot 10^{-7}$	$5,82 \cdot 10^{-7}$	$5,60 \cdot 10^{-7}$
30 "	$8,76 \cdot 10^{-7}$	$8,48 \cdot 10^{-7}$	$8,36 \cdot 10^{-7}$	$7,96 \cdot 10^{-7}$	$7,81 \cdot 10^{-7}$	$7,23 \cdot 10^{-7}$	$6,81 \cdot 10^{-7}$
36 "	$10,91 \cdot 10^{-7}$	$10,80 \cdot 10^{-7}$	$10,68 \cdot 10^{-7}$	$10,36 \cdot 10^{-7}$	$9,83 \cdot 10^{-7}$	$9,18 \cdot 10^{-7}$	$8,69 \cdot 10^{-7}$
50 "	$16,92 \cdot 10^{-7}$	$17,62 \cdot 10^{-7}$	$17,78 \cdot 10^{-7}$	$17,54 \cdot 10^{-7}$	$17,23 \cdot 10^{-7}$	$16,40 \cdot 10^{-7}$	$15,84 \cdot 10^{-7}$
75 "	—	—	—	—	—	—	—
100 "	—	—	—	—	—	—	—
200 "	—	—	—	—	—	—	—

tatsächlich ein Vakuum erreicht, dessen Reinheitsgrad bereits oberhalb dessen lag, bei dem sonst diese Konstanten für die CaO-Elektrode gemessen worden waren. Nach Einleitung des Wasserstoffs wurden dann die in den Tab. 17 a—c verzeichneten veränderten Vakuumeffekte bei den verschiedenen Temperaturen und unter den verschiedenen Wasserstoffdrücken gemessen. In den Tab. 18 a—c sind diesen beobachteten Stromwerten die nach der von Partzsch verbesserten Townsendschen Gleichung:

$$i = i_0 e^{a \left(1 - \frac{\psi}{V}\right) p N e - \frac{N \psi p a}{V}}$$

berechneten gegenübergestellt. Der Elektrodenabstand betrug bei dieser Meßreihe 1,088 cm. Für die Ionisationsspannung wurde wieder der allgemein bestätigte Wert von 11 Volt gesetzt. Für die Größe N , auf die noch näher einzugehen sein wird, genügte es, den von Partzsch benutzten Mittelwert 5,5 für Wasserstoff anzunehmen, da ja überhaupt eine vollkommene Invarianz dieser Größe gegen Spannungs- und Druckveränderungen aus verschiedenen theoretischen Gründen ausgeschlossen erscheint. Ferner waren aber auch trotz des kleinen in Frage kommenden Druck- und Spannungsintervalls nach den Untersuchungen von Franck und Hertz Abweichungen von ganz anderer Größenordnung zu erwarten. In den Kurventafeln 5 a—c ist zu ersehen, innerhalb welchen Druckintervalls eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten Größen mit den beobachteten Stromwerten besteht. Wie von vornherein zu betonen ist, stehen diese Abweichungen in keinem Zusammenhang mit einer etwaigen Veränderung des Vakuumeffekts der Wehnelt-Elektrode. Wie aus Tab. 16 B hervorgeht, wurde dieser vielmehr vollkommen unverändert nach Wiederherstellung des Vakuums beobachtet, da das Auftreten leuchtender Entladungen bei den Messungen im Wasserstoff vermieden worden war, so daß eine mechanische Zerstörung jedenfalls nicht eintreten konnte. Daß es möglich ist, durch das Aufprallen der positiven Ionen auf die Kathode die Oxydschicht allmählich zu zerstören, ist selbstverständlich; doch ist dazu eine Belastung von vielen Stunden nötig, so daß schon dieser Umstand es unmöglich erscheinen läßt, eine chemische Reaktion zwischen dem CaO und dem

Tabelle 17b.
Elektronenemission der CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. 1000° C.

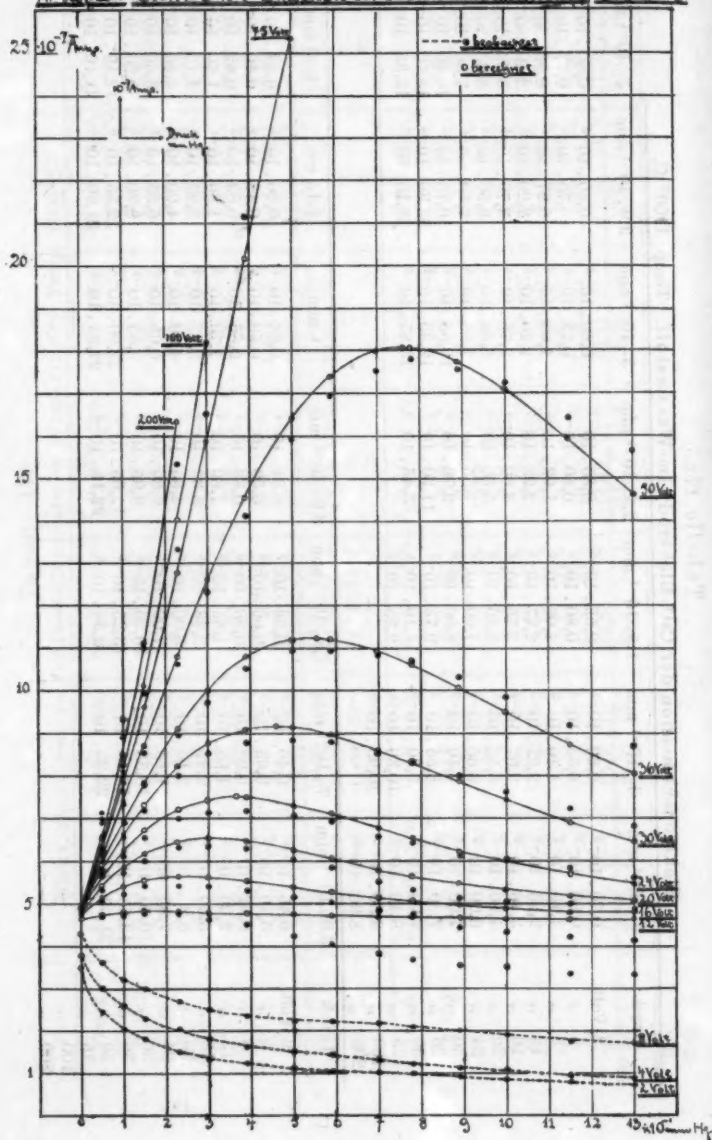
Druck	5, 10 ⁻⁴ mm	1, 10 ⁻¹ mm	1,5, 10 ⁻¹ mm	2,3, 10 ⁻¹ mm	3, 10 ⁻¹ mm	3,9, 10 ⁻¹ mm	5, 10 ⁻¹ mm
2 Volt	3,32, 10 ⁻⁶	2,91, 10 ⁻⁶	2,63, 10 ⁻⁶	2,34, 10 ⁻⁶	2,22, 10 ⁻⁶	2,16, 10 ⁻⁶	2,05, 10 ⁻⁶
4 "	3,60, 10 ⁻⁶	3,29, 10 ⁻⁶	3,10, 10 ⁻⁶	2,88, 10 ⁻⁶	2,73, 10 ⁻⁶	2,65, 10 ⁻⁶	2,61, 10 ⁻⁶
8 "	4,49, 10 ⁻⁶	4,24, 10 ⁻⁶	4,06, 10 ⁻⁶	3,88, 10 ⁻⁶	3,80, 10 ⁻⁶	3,71, 10 ⁻⁶	3,62, 10 ⁻⁶
12 "	6,00, 10 ⁻⁶	6,02, 10 ⁻⁶	6,06, 10 ⁻⁶	6,06, 10 ⁻⁶	5,95, 10 ⁻⁶	5,90, 10 ⁻⁶	5,80, 10 ⁻⁶
16 "	6,80, 10 ⁻⁶	7,15, 10 ⁻⁶	7,35, 10 ⁻⁶	7,45, 10 ⁻⁶	7,40, 10 ⁻⁶	7,35, 10 ⁻⁶	7,05, 10 ⁻⁶
20 "	7,25, 10 ⁻⁶	7,90, 10 ⁻⁶	8,25, 10 ⁻⁶	8,60, 10 ⁻⁶	8,72, 10 ⁻⁶	8,75, 10 ⁻⁶	8,50, 10 ⁻⁶
24 "	7,59, 10 ⁻⁶	8,32, 10 ⁻⁶	8,90, 10 ⁻⁶	9,57, 10 ⁻⁶	9,89, 10 ⁻⁶	9,95, 10 ⁻⁶	9,90, 10 ⁻⁶
30 "	7,92, 10 ⁻⁶	8,90, 10 ⁻⁶	9,85, 10 ⁻⁶	11,05, 10 ⁻⁶	11,73, 10 ⁻⁶	12,15, 10 ⁻⁶	12,35, 10 ⁻⁶
36 "	8,25, 10 ⁻⁶	9,64, 10 ⁻⁶	10,82, 10 ⁻⁶	12,45, 10 ⁻⁶	13,60, 10 ⁻⁶	14,63, 10 ⁻⁶	15,21, 10 ⁻⁶
50 "	8,50, 10 ⁻⁶	10,36, 10 ⁻⁶	12,32, 10 ⁻⁶	15,00, 10 ⁻⁶	17,34, 10 ⁻⁶	20,00, 10 ⁻⁶	22,32, 10 ⁻⁶
75 "	8,83, 10 ⁻⁶	11,05, 10 ⁻⁶	13,46, 10 ⁻⁶	18,11, 10 ⁻⁶	23,08, 10 ⁻⁶	—	—
100 "	9,03, 10 ⁻⁶	11,62, 10 ⁻⁶	14,78, 10 ⁻⁶	—	—	—	—
200 "	9,54, 10 ⁻⁶	12,21, 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—

Druck	5,9, 10 ⁻¹ mm	7, 10 ⁻¹ mm	7,8, 10 ⁻¹ mm	8,9, 10 ⁻¹ mm	1 mm	1,15 mm.	1,3 mm
2 Volt	2,03, 10 ⁻⁶	2,10, 10 ⁻⁶	2,10, 10 ⁻⁶	1,99, 10 ⁻⁶	1,94, 10 ⁻⁶	1,91, 10 ⁻⁶	1,87, 10 ⁻⁶
4 "	2,57, 10 ⁻⁶	2,50, 10 ⁻⁶	2,59, 10 ⁻⁶	2,40, 10 ⁻⁶	2,38, 10 ⁻⁶	2,31, 10 ⁻⁶	2,30, 10 ⁻⁶
8 "	3,60, 10 ⁻⁶	3,48, 10 ⁻⁶	3,41, 10 ⁻⁶	3,36, 10 ⁻⁶	3,35, 10 ⁻⁶	3,20, 10 ⁻⁶	3,26, 10 ⁻⁶
12 "	5,65, 10 ⁻⁶	5,45, 10 ⁻⁶	5,40, 10 ⁻⁶	5,34, 10 ⁻⁶	5,26, 10 ⁻⁶	5,10, 10 ⁻⁶	5,00, 10 ⁻⁶
16 "	6,90, 10 ⁻⁶	6,72, 10 ⁻⁶	6,53, 10 ⁻⁶	6,42, 10 ⁻⁶	6,30, 10 ⁻⁶	6,24, 10 ⁻⁶	6,21, 10 ⁻⁶
20 "	8,32, 10 ⁻⁶	8,00, 10 ⁻⁶	7,75, 10 ⁻⁶	7,50, 10 ⁻⁶	7,34, 10 ⁻⁶	7,10, 10 ⁻⁶	7,03, 10 ⁻⁶
24 "	9,71, 10 ⁻⁶	9,35, 10 ⁻⁶	9,11, 10 ⁻⁶	8,70, 10 ⁻⁶	8,47, 10 ⁻⁶	8,12, 10 ⁻⁶	8,07, 10 ⁻⁶
30 "	12,23, 10 ⁻⁶	11,82, 10 ⁻⁶	11,40, 10 ⁻⁶	10,93, 10 ⁻⁶	10,60, 10 ⁻⁶	9,95, 10 ⁻⁶	9,61, 10 ⁻⁶
36 "	15,29, 10 ⁻⁶	15,00, 10 ⁻⁶	14,66, 10 ⁻⁶	14,12, 10 ⁻⁶	13,51, 10 ⁻⁶	12,90, 10 ⁻⁶	12,34, 10 ⁻⁶
50 "	23,60, 10 ⁻⁶	24,31, 10 ⁻⁶	24,45, 10 ⁻⁶	24,22, 10 ⁻⁶	23,73, 10 ⁻⁶	22,82, 10 ⁻⁶	22,02, 10 ⁻⁶
75 "	—	—	—	—	—	—	—
100 "	—	—	—	—	—	—	—
200 "	—	—	—	—	—	—	—

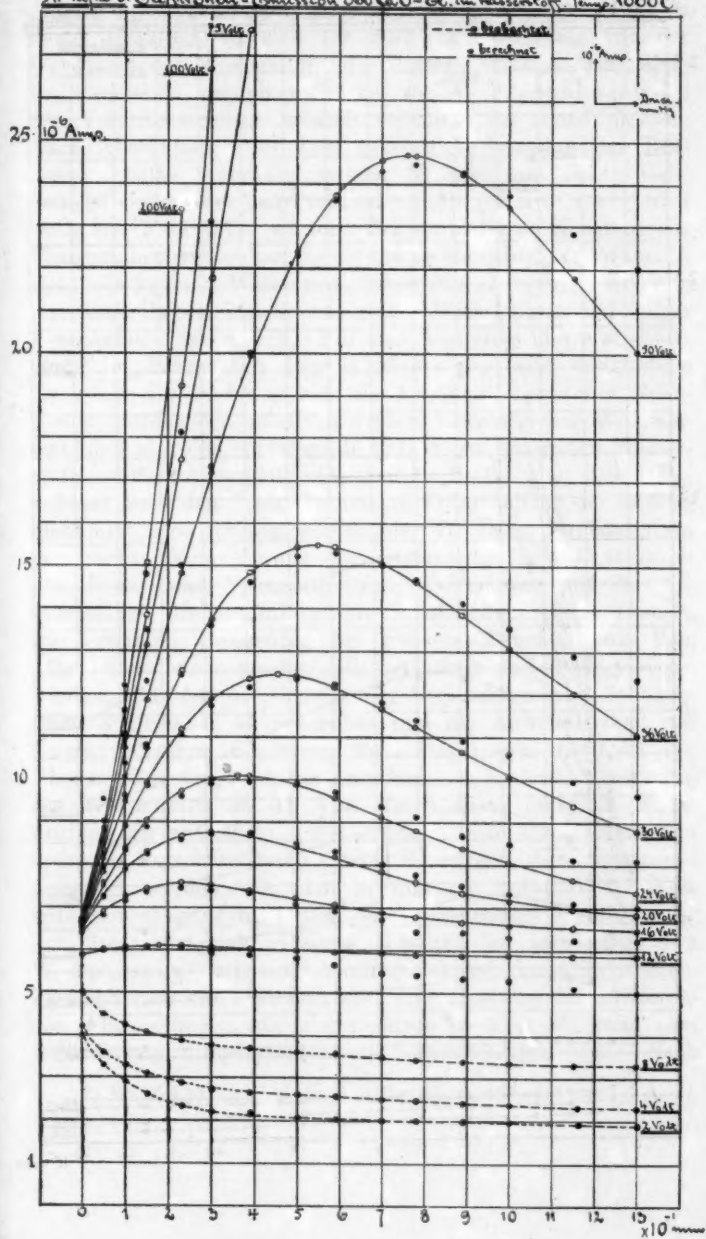
Tabelle 17c.
Elektronenemission der CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. 1100° C.

Druck	5, 10 ⁻² mm	1, 10 ⁻¹ mm	1,5, 10 ⁻¹ mm	2,3, 10 ⁻¹ mm	3, 10 ⁻¹ mm	3,9, 10 ⁻¹ mm	5, 10 ⁻¹ mm
2 Volt	0,70, 10 ⁻⁵	0,60, 10 ⁻⁵	0,55, 10 ⁻⁵	0,55, 10 ⁻⁵	0,50, 10 ⁻⁵	0,50, 10 ⁻⁵	0,50, 10 ⁻⁵
4 "	0,80, 10 ⁻⁵	0,85, 10 ⁻⁵	0,80, 10 ⁻⁵	0,80, 10 ⁻⁵	0,73, 10 ⁻⁵	0,75, 10 ⁻⁵	0,73, 10 ⁻⁵
8 "	1,19, 10 ⁻⁵	1,10, 10 ⁻⁵	1,06, 10 ⁻⁵	1,03, 10 ⁻⁵	1,00, 10 ⁻⁵	0,97, 10 ⁻⁵	0,95, 10 ⁻⁵
12 "	2,26, 10 ⁻⁵	2,27, 10 ⁻⁵	2,25, 10 ⁻⁵	2,23, 10 ⁻⁵	2,20, 10 ⁻⁵	2,20, 10 ⁻⁵	2,10, 10 ⁻⁵
16 "	3,46, 10 ⁻⁵	3,67, 10 ⁻⁵	3,75, 10 ⁻⁵	3,80, 10 ⁻⁵	3,75, 10 ⁻⁵	3,70, 10 ⁻⁵	3,59, 10 ⁻⁵
20 "	4,80, 10 ⁻⁵	5,15, 10 ⁻⁵	5,30, 10 ⁻⁵	5,50, 10 ⁻⁵	5,55, 10 ⁻⁵	5,80, 10 ⁻⁵	5,35, 10 ⁻⁵
24 "	6,00, 10 ⁻⁵	6,60, 10 ⁻⁵	7,00, 10 ⁻⁵	7,35, 10 ⁻⁵	7,55, 10 ⁻⁵	7,60, 10 ⁻⁵	7,50, 10 ⁻⁵
30 "	7,00, 10 ⁻⁵	8,10, 10 ⁻⁵	8,90, 10 ⁻⁵	9,70, 10 ⁻⁵	10,35, 10 ⁻⁵	10,75, 10 ⁻⁵	10,80, 10 ⁻⁵
36 "	7,30, 10 ⁻⁵	8,55, 10 ⁻⁵	9,75, 10 ⁻⁵	11,20, 10 ⁻⁵	12,35, 10 ⁻⁵	13,30, 10 ⁻⁵	13,70, 10 ⁻⁵
50 "	7,90, 10 ⁻⁵	9,30, 10 ⁻⁵	11,10, 10 ⁻⁵	13,45, 10 ⁻⁵	15,85, 10 ⁻⁵	18,10, 10 ⁻⁵	12,35, 10 ⁻⁵
75 "	8,10, 10 ⁻⁵	10,30, 10 ⁻⁵	12,95, 10 ⁻⁵	—	—	—	—
100 "	8,50, 10 ⁻⁵	10,95, 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—
200 "	8,90, 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—	—
Druck	5,9, 10 ⁻¹ mm	7, 10 ⁻¹ mm	7,8, 10 ⁻¹ mm	8,9, 10 ⁻¹ mm	1 mm	1,15 mm	1,30 mm
2 Volt	0,45, 10 ⁻⁵	0,40, 10 ⁻⁵	0,36, 10 ⁻⁵	0,31, 10 ⁻⁵	0,28, 10 ⁻⁵	0,26, 10 ⁻⁵	0,24, 10 ⁻⁵
4 "	0,70, 10 ⁻⁵	0,63, 10 ⁻⁵	0,60, 10 ⁻⁵	0,59, 10 ⁻⁵	0,50, 10 ⁻⁵	0,43, 10 ⁻⁵	0,40, 10 ⁻⁵
8 "	0,92, 10 ⁻⁵	0,90, 10 ⁻⁵	0,90, 10 ⁻⁵	0,88, 10 ⁻⁵	0,86, 10 ⁻⁵	0,83, 10 ⁻⁵	0,82, 10 ⁻⁵
12 "	2,00, 10 ⁻⁵	1,95, 10 ⁻⁵	1,85, 10 ⁻⁵	1,80, 10 ⁻⁵	1,70, 10 ⁻⁵	1,60, 10 ⁻⁵	1,50, 10 ⁻⁵
16 "	3,50, 10 ⁻⁵	3,47, 10 ⁻⁵	3,38, 10 ⁻⁵	3,33, 10 ⁻⁵	3,27, 10 ⁻⁵	3,22, 10 ⁻⁵	3,19, 10 ⁻⁵
20 "	6,2, 10 ⁻⁵	5,10, 10 ⁻⁵	5,00, 10 ⁻⁵	4,90, 10 ⁻⁵	4,90, 10 ⁻⁵	4,90, 10 ⁻⁵	4,85, 10 ⁻⁵
24 "	7,35, 10 ⁻⁵	7,15, 10 ⁻⁵	7,00, 10 ⁻⁵	6,80, 10 ⁻⁵	6,65, 10 ⁻⁵	6,55, 10 ⁻⁵	6,50, 10 ⁻⁵
30 "	10,60, 10 ⁻⁵	10,35, 10 ⁻⁵	10,20, 10 ⁻⁵	9,95, 10 ⁻⁵	9,65, 10 ⁻⁵	9,30, 10 ⁻⁵	9,20, 10 ⁻⁵
36 "	13,65, 10 ⁻⁵	13,40, 10 ⁻⁵	13,25, 10 ⁻⁵	12,95, 10 ⁻⁵	12,60, 10 ⁻⁵	12,35, 10 ⁻⁵	12,10, 10 ⁻⁵
50 "	21,50, 10 ⁻⁵	22,25, 10 ⁻⁵	22,30, 10 ⁻⁵	22,15, 10 ⁻⁵	21,95, 10 ⁻⁵	21,60, 10 ⁻⁵	21,10, 10 ⁻⁵
75 "	—	—	—	—	—	—	—
100 "	—	—	—	—	—	—	—
200 "	—	—	—	—	—	—	—

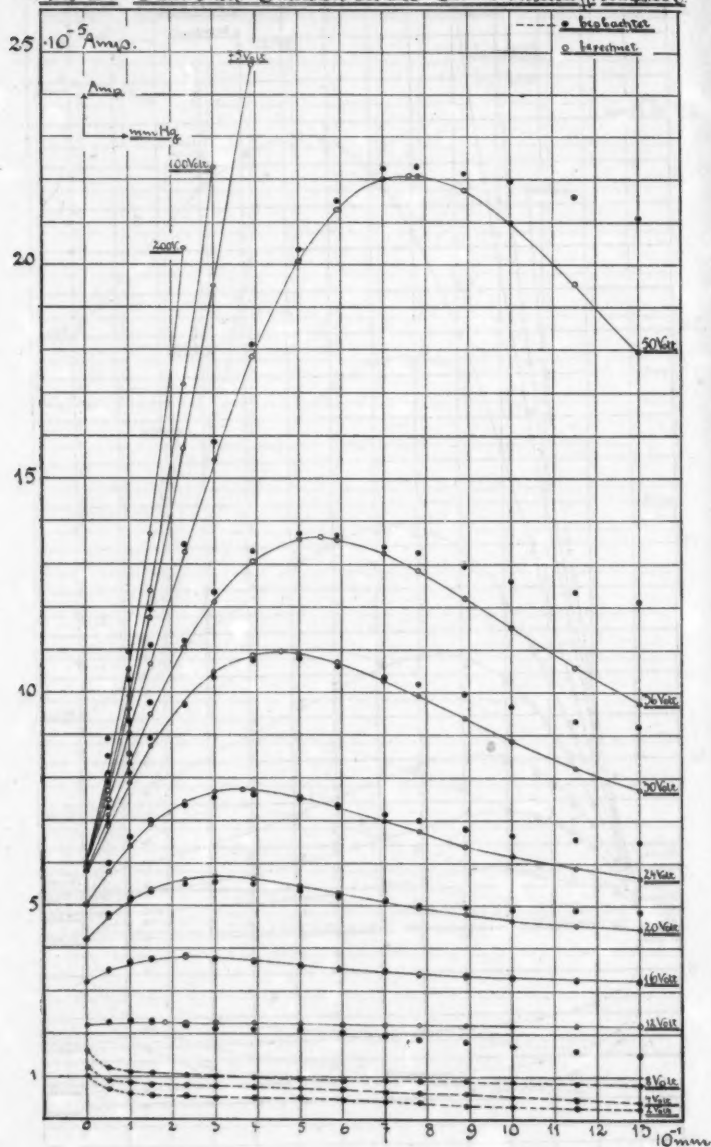
K-Taf. IVa Elektronen-Emission der CaO-El. im Wasserstoff-Fluss 900°C



K-Tafel 6. Elektronen-Emission des CaO-El. im Wasserstoff Temp. 1000°C



Tab. Vc. Elektronen-Emission der CaO-El. in Wasserstoff Temp. 1000°C



Wasserstoff anzunehmen, ganz besonders aber, wenn man in dieser Reaktion, nämlich der Reduktion des CaO und der Oxydation des Wasserstoffs, die Ursache erblickt einer Elektronenemission von einer Stärke, wie sie Fredenhagen bei der Voruntersuchung dadurch veranlaßt zu sehen glaubte. Nach Abschätzung des dazu nötigen Verbrauches der Reagenzien hätte innerhalb weniger Minuten die dünne CaO -Schicht aufgezehrt sein müssen. Statt dessen wurde aber auch von Fredenhagen eine außerordentliche Konstanz der Emission beobachtet und für die Praxis empfohlen, die Wehnelt-elektrode in einer Wasserstoffatmosphäre zu verwenden, wenn man eine Oxydelektrode von großer Wirksamkeit und langer Lebensdauer haben will. Für das Verhalten der CaO -Elektrode im Wasserstoff folgt zunächst aus dem endgültigen Nachweis der in bezug auf die Annahme chemischer Reaktionen bestehenden relativen großen Konstanz der Wirksamkeit, daß sich das emittierende CaO gegen ionisierten Wasserstoff indifferent verhält. Als weitere Bestätigung dieses Resultates muß aber auch eine nähere Untersuchung der Gesetzmäßigkeit herangezogen werden, der die durch Stoßionisation verursachte Vergrößerung der Stromwerte in Abhängigkeit von Druck und Spannung folgt. Bevor nun auf die Abweichungen, die sich infolge der Unzulänglichkeit der Theorie, wie erwartet, regelmäßig bei höheren Drucken einstellen, näher eingegangen werden soll, muß doch darauf hingewiesen werden, daß die Annäherung der berechneten und beobachteten Stromwerte unverkennbar und die Anwendbarkeit der Townsendschen Gleichung wohl von neuem bestätigt ist. Ebenso zeigt sich auch die Annahme der Ionisationsspannung des Wasserstoffs zu 11 Volt durch diese indirekte Nachprüfung als zutreffend. Wie erwähnt, war dieser Wert von mehreren Forschern durch direkte Messungen übereinstimmend festgelegt worden. Bei den Spannungen unterhalb 11 Volt tritt mit steigendem Druck eine zunehmende Herabsetzung der Stromwerte ein. Dieses Resultat ist inzwischen von W. Schottky¹⁾ mit einer Wolframelektrode bestätigt worden. Ziemlich verwickelt ist nun aber eine Deutung der auftretenden Abweichungen, da hier mehrere in ihrer Wirkung sehr verschiedene Einzelfaktoren zu berücksichtigen sind. Nach

1) W. Schottky, Physik. Zeitschr. 15. p. 656. 1914.

den Untersuchungen von Franck und Hertz¹⁾ über die Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen und langsamen Elektronen erscheint zunächst die von Townsend aufgestellte Grundannahme unelastischer Zusammenstöße zwischen Elektron und Gasmolekül bei Wasserstoff nicht völlig zutreffend, wenn auch, wie schon hier hervorgehoben sei, die Kinetik der Stoßionisation in diesem Gase der Townsendschen Theorie bedeutend näher steht, wie das Verhalten des später untersuchten von elektronegativen Gasen fast völlig freien Stickstoffs, bei dem tatsächlich infolge der vollkommen elastischen Zusammenstöße bei dieser Versuchsmethode überhaupt der Begriff einer Ionisationsspannung nicht existiert, das Elektron vielmehr bei jeder Spannung nach Durchlaufen mehrerer Weglängen die zur Ionisation nötige Energie gewinnt. Der Wasserstoff nimmt also eine mittlere Stellung ein zwischen dem vollkommen elektronegativen Sauerstoff, bei dem, wie schon gezeigt, sofort eine Anlagerung des Elektrons eintritt, und dem ausgesprochen indifferenten Stickstoff, der nach Franck und Hertz in bezug auf Ionenbeweglichkeit und Elektronenaffinität den Edelgasen sehr nahe steht. Im gleichen Sinne wie dieses Verhalten des Wasserstoffs, das vor allem bei höheren Drucken zu Abweichungen der Stromwerte führt, die oberhalb der berechneten liegen, muß auch die Stärke des übergelassenen Stromes, in dieser Hinsicht also die Temperatur der Kathode, wirken. Es ist dies auch schon von Franck und Hertz bei der Bestimmung der Ionisationsspannung beobachtet worden. Von ihnen wurde daher die Annahme gemacht, daß bei sehr starker Elektronenemission sich um die Kathode eine Anreicherung von Elektronen ausbildet, so daß auf diese Weise zwischen der Grenze dieser Elektronenschicht und der Anode eine Potentialdifferenz auftreten kann, die die angelegte Spannung um mehrere Volt übertrifft. Auch bei den vorliegenden Diagrammen zeigt sich, daß die Überschreitung der berechneten Stromwerte mit der Temperatur zunimmt. Die annähernde Proportionalität der Abweichungen zu dem Gasdruck aber erscheint wohl lediglich durch die Annahme nicht völlig unelastischer Zusammenstöße, also nicht vollkommener Energievernichtung des Elektrons nach erfolgter Stoßionisation, begründet. Eine schwierige

1) J. Franck u. G. Hertz, l. c.

Frage ist ferner die Festlegung der mittleren freien Weglänge der Elektronen. Nach der theoretischen Berechnung von Maxwell ist die mittlere freie Weglänge verschwindend kleiner schnell bewegter Körper $4 \cdot \sqrt{2}$ so groß als die der Gasmoleküle. Durch die experimentellen Untersuchungen von Partzsch und Lenard hat sich aber ergeben, daß die freie Weglänge eines Ions rund elfmal so groß ist wie die freie Weglänge eines Moleküls, d. h. aber rund zweimal so groß wie die eines verschwindend kleinen schnell bewegten Körpers. Es ist selbstverständlich, daß diese Größe lediglich ein Mittelwersein kann zwischen den verschiedenen Beträgen, die innerhalb eines gewissen Druck- und Spannungsintervalls sich einstellen. Schon Lenard hat darauf hingewiesen, daß die freie Weglänge mit der Geschwindigkeit der Quanten zunimmt, so daß also infolge der Veränderung der Weglänge bei kleinen Spannungen größere und bei großen Spannungen kleinere Stromwerte beobachtet werden. Dieser Abhängigkeit der Ionisationswirkung von der Spannung wirkt der Einfluß des Gasdruckes entgegen. Bei höheren Drucken werden die beobachteten Ströme größer, bei niedrigeren Drucken aber kleiner sein wie die berechneten. Bei den vorliegenden Messungen, bei denen nur verhältnismäßig kleine Strahlgeschwindigkeiten in Frage kommen, wird der Einfluß des Druckes überwiegen. Bei kleinen Drucken wird daher die durch die nicht vollkommen unelastischen Zusammenstöße herbeigeführte Abweichung vermindert, bei höheren Drucken aber verstärkt, so daß die beobachteten Unstimmigkeiten wohl mehr auf der Unzulänglichkeit der Townsendschen Beziehung beruhen, in der eine Korrektur anzubringen wäre, die die Geschwindigkeitsverteilung beim Zusammenstoß berücksichtigt. Daß die nach den Resultaten von Franck und Hertz zu erwartenden Abweichungen tatsächlich nur eine untergeordnete Rolle spielen, zeigt sich besonders bei dem Kurvendiagramm für 900° . Hier ist sogar zu bemerken, daß noch die Kurve für 20 Volt selbst bei höheren Drucken unterhalb der berechneten verläuft; die entsprechende Kurve für 1000° C erreicht bereits die berechneten Werte, während die für 1100° C oberhalb der theoretischen Kurve liegt. Es zeigt sich also, daß die Abweichungen bei den höheren Drucken noch durch einen anderen Faktor verursacht sind; und zwar ist es die

von der Kathodentemperatur abhängige Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen, die besonders auch für die Stärke der Ionisation von Einfluß sein muß, und zwar, wie begründet, gerade bei den höheren Drucken. Wie sich im weiteren Verlauf der Arbeit zeigen wird, waren aber auch bei diesen Messungen noch nicht die erreichbaren Vakuumbedingungen gewonnen. Wie schon erwähnt, bleibt auch dann die Charakteristik der Townsendschen Theorie aufrecht erhalten, nur daß die von Franck und Hertz geforderte Erscheinung der elastischen Zusammenstöße mehr in den Vordergrund tritt. Abgesehen von der Veränderung der Austrittsgeschwindigkeit ist die Temperatur der Kathode noch in zweierlei Hinsicht für die vorliegenden Messungen im Wasserstoff von allerdings rein theoretischer Bedeutung. Durch die Veränderung des Heizstroms wird nämlich nicht nur die Temperatur der Kathode, sondern auch die Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Elektronen verändert, bei dem sehr kleinen Spannungsabfall auf der Elektrode jedoch in einer bei der Townsendschen Gleichung zu vernachlässigenden Größenordnung. Andererseits wäre zu vermuten, daß durch die Kathodentemperatur eine Korrektur der Weglänge der Gasmoleküle anzubringen sei. Nach den Beobachtungen von Barus¹⁾ nimmt jedoch innerhalb eines Temperaturintervalls von 0 bis 1300° C diese Länge bei Wasserstoff proportional der Größe $(1 + \alpha \vartheta)^{1/2}$ zu, so daß vor allem auch nach Bestätigung dieser Resultate durch Sutherland²⁾ eine Korrektur nicht notwendig erschien. Überhaupt ist ja bei der außerordentlich kleinen Kohäsion des Wasserstoffs bei diesem Gase die Veränderung der Weglänge mit der Temperatur am geringsten.

Ergebnis: Wie schon kurz angedeutet, sind diese mit der CaO-Elektrode im Wasserstoff erzielten Resultate für den Emissionsmechanismus des CaO von ausschlaggebender Bedeutung. Nach eingehenden Untersuchungen, die H. A. Wilson³⁾ über die Wirkung von Gasen auf die Elektronenemission einer Platinglühkathode angestellt hat, ist erwiesen, daß im Gegensatz zu neutralen Gasen der Wasserstoff eine

1) C. Barus, Wied. Ann. **36**, p. 358. 1889.

2) W. Sutherland, Amer. Journ. 3. Serie. **35**, p. 408. 1888.

3) H. A. Wilson (l. c.) u. O. W. Richardson, Phil. Trans. **207**, p. 3. 1908.

außerordentliche Vergrößerung der Elektronenemission selbst hervorruft, und zwar derart, daß die Erhöhung des Stromes durch Stoßionisationswirkung gar nicht in Betracht kommt. Neutrale Gase aber zeigten eine Veränderung des übergelassenen Stromes, die mit großer Genauigkeit der Gesetzmäßigkeit der Townsendschen Stoßionisationstheorie folgte. Wilson kam daher zu der Annahme, daß der dem Platin spezifische Emissionseffekt unabhängig von dem Druck solcher neutraler Gase ist, während der auch nachwirkende Einfluß des Wasserstoffs sich ungezwungen durch die große Löslichkeit dieses Gases in dem Platin erklärt. Tatsächlich beobachtete auch Wilson nach der Wasserstoffbehandlung die hysteretischen Eigenschaften des Effektes bei Variation der Temperatur, die, wie noch näher gezeigt werden soll, geradezu ein Kriterium für die Gegenwart gelöster Restgase ist. Dieses Ergebnis Wilsons ist für die vorliegende Untersuchung von großer Bedeutung. Dadurch, daß es gelungen ist, zu zeigen, daß der Effekt einer mit CaO bedeckten Platinelektrode im Wasserstoff lediglich eine temporäre Veränderung erfährt, die durch die Townsendsche Theorie erklärt und gefordert wird, ist durch dieses Versuchsergebnis besonders überzeugend der Beweis erbracht, daß die Elektronenemission des CaO unabhängig von der metallischen Unterlage ist. Die CaO-Schicht bedingt also nicht nur eine Erhöhung der Emissionsfähigkeit ihres metallischen Trägers, sondern besitzt ein ihr spezifisches Emissionsvermögen. Zu dem gleichen Resultat wurde auch Deininger¹⁾ geführt durch Untersuchungen an verschiedenen mit CaO bedeckten Metallelektroden. Seine Messungen ergaben, daß die Konstanten der Richardsonschen Gleichung für das CaO vollkommen unabhängig sind von dem Metall, auf dem sich die CaO-Schicht befindet, auch dann, wenn die theoretisch gefundene Zahl der im Einheitsvolumen des Metalls enthaltenen Elektronen größer ist als die im CaO. Außer diesem Resultat liefert das Ergebnis der Untersuchung der CaO-Elektrode im Wasserstoff aber auch eine ausschlaggebende Entscheidung über den Emissionsmechanismus selbst. Ebenso wie Fredenhagen für die Bestätigung seiner Theorie der Wirksamkeit der CaO-Elektrode fordern mußte, daß die Emission im Vakuum schnell abnimmt, mußte er auch erwarten,

1) F. Deininger, l. c.

Tabelle 18a.

Elektronenemission der CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. 900° C.

Druck	$\alpha=1,088$ cm	12 Volt	16 Volt	20 Volt	24 Volt	30 Volt	36 Volt	50 Volt	75 Volt	100 Volt	200 Volt
5. 10 ⁻²	$\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$	4,69. 10 ⁻⁷	5,02. 10 ⁻⁷	5,30. 10 ⁻⁷	5,72. 10 ⁻⁷	6,03. 10 ⁻⁷	6,17. 10 ⁻⁷	6,52. 10 ⁻⁷	6,81. 10 ⁻⁷	6,96. 10 ⁻⁷	7,13. 10 ⁻⁷
mm		4,74. 10 ⁻⁷	5,13. 10 ⁻⁷	5,38. 10 ⁻⁷	5,56. 10 ⁻⁷	5,75. 10 ⁻⁷	5,87. 10 ⁻⁷	6,08. 10 ⁻⁷	6,24. 10 ⁻⁷	6,33. 10 ⁻⁷	6,46. 10 ⁻⁷
1. 10 ⁻¹	$\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$	4,74. 10 ⁻⁷	5,20. 10 ⁻⁷	5,70. 10 ⁻⁷	6,11. 10 ⁻⁷	6,51. 10 ⁻⁷	6,90. 10 ⁻⁷	7,32. 10 ⁻⁷	8,22. 10 ⁻⁷	8,86. 10 ⁻⁷	9,34. 10 ⁻⁷
mm		4,79. 10 ⁻⁷	5,38. 10 ⁻⁷	5,83. 10 ⁻⁷	6,18. 10 ⁻⁷	6,58. 10 ⁻⁷	6,87. 10 ⁻⁷	7,36. 10 ⁻⁷	7,81. 10 ⁻⁷	8,05. 10 ⁻⁷	8,45. 10 ⁻⁷
1,5. 10 ⁻¹	$\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$	4,75. 10 ⁻⁷	5,41. 10 ⁻⁷	5,90. 10 ⁻⁷	6,53. 10 ⁻⁷	7,17. 10 ⁻⁷	7,76. 10 ⁻⁷	8,53. 10 ⁻⁷	9,94. 10 ⁻⁷	11,12. 10 ⁻⁷	
mm		4,81. 10 ⁻⁷	5,53. 10 ⁻⁷	6,14. 10 ⁻⁷	6,67. 10 ⁻⁷	7,30. 10 ⁻⁷	7,81. 10 ⁻⁷	8,69. 10 ⁻⁷	9,57. 10 ⁻⁷	10,08. 10 ⁻⁷	
2,3. 10 ⁻¹	$\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$	4,70. 10 ⁻⁷	5,40. 10 ⁻⁷	6,30. 10 ⁻⁷	6,97. 10 ⁻⁷	7,96. 10 ⁻⁷	8,94. 10 ⁻⁷	10,62. 10 ⁻⁷	13,32. 10 ⁻⁷	15,34. 10 ⁻⁷	
mm		4,80. 10 ⁻⁷	5,62. 10 ⁻⁷	6,42. 10 ⁻⁷	7,18. 10 ⁻⁷	8,21. 10 ⁻⁷	9,10. 10 ⁻⁷	10,81. 10 ⁻⁷	12,76. 10 ⁻⁷	14,01. 10 ⁻⁷	
3. 10 ⁻¹	$\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$	4,62. 10 ⁻⁷	5,38. 10 ⁻⁷	6,33. 10 ⁻⁷	7,10. 10 ⁻⁷	8,52. 10 ⁻⁷	9,72. 10 ⁻⁷	12,30. 10 ⁻⁷	16,50. 10 ⁻⁷		
mm		4,79. 10 ⁻⁷	5,59. 10 ⁻⁷	6,49. 10 ⁻⁷	7,40. 10 ⁻⁷	8,74. 10 ⁻⁷	9,98. 10 ⁻⁷	12,56. 10 ⁻⁷	15,88. 10 ⁻⁷		
3,9. 10 ⁻¹	$\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$	4,49. 10 ⁻⁷	5,29. 10 ⁻⁷	6,28. 10 ⁻⁷	7,15. 10 ⁻⁷	8,75. 10 ⁻⁷	10,53. 10 ⁻⁷	14,13. 10 ⁻⁷	21,14. 10 ⁻⁷		
mm		4,76. 10 ⁻⁷	5,50. 10 ⁻⁷	6,42. 10 ⁻⁷	7,45. 10 ⁻⁷	9,09. 10 ⁻⁷	10,76. 10 ⁻⁷	14,54. 10 ⁻⁷	20,12. 10 ⁻⁷		
5. 10 ⁻¹	$\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$	4,22. 10 ⁻⁷	5,13. 10 ⁻⁷	6,00. 10 ⁻⁷	7,02. 10 ⁻⁷	8,81. 10 ⁻⁷	10,93. 10 ⁻⁷	15,90. 10 ⁻⁷			
mm		4,73. 10 ⁻⁷	5,35. 10 ⁻⁷	6,22. 10 ⁻⁷	7,29. 10 ⁻⁷	9,13. 10 ⁻⁷	11,18. 10 ⁻⁷	16,38. 10 ⁻⁷			
5,9. 10 ⁻¹	$\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$	4,02. 10 ⁻⁷	5,03. 10 ⁻⁷	5,84. 10 ⁻⁷	6,89. 10 ⁻⁷	8,76. 10 ⁻⁷	10,91. 10 ⁻⁷	16,92. 10 ⁻⁷			
mm		4,71. 10 ⁻⁷	5,24. 10 ⁻⁷	6,03. 10 ⁻⁷	7,06. 10 ⁻⁷	8,95. 10 ⁻⁷	11,18. 10 ⁻⁷	17,35. 10 ⁻⁷			

Tabelle 18 a.

Elektronenemission der CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. 900° C.

(Fortsetzung.)

Druck	$\lambda = 1,088$ cm	12 Volt	16 Volt	20 Volt	24 Volt	30 Volt	36 Volt	50 Volt	75 Volt	100 Volt	200 Volt
7. 10 ⁻¹ mm	$i_{\text{beob.}}$	3,81 . 10 ⁻⁷	4,80 . 10 ⁻⁷	5,49 . 10 ⁻⁷	6,55 . 10 ⁻⁷	8,48 . 10 ⁻⁷	10,80 . 10 ⁻⁷	17,52 . 10 ⁻⁷			
	$i_{\text{ber.}}$	4,69 . 10 ⁻⁷	5,11 . 10 ⁻⁷	5,79 . 10 ⁻⁷	6,74 . 10 ⁻⁷	8,58 . 10 ⁻⁷	10,91 . 10 ⁻⁷	17,95 . 10 ⁻⁷			
7,8. 10 ⁻¹ mm	$i_{\text{beob.}}$	3,65 . 10 ⁻⁷	4,71 . 10 ⁻⁷	5,30 . 10 ⁻⁷	6,41 . 10 ⁻⁷	8,30 . 10 ⁻⁷	10,68 . 10 ⁻⁷	17,78 . 10 ⁻⁷			
	$i_{\text{ber.}}$	4,68 . 10 ⁻⁷	5,04 . 10 ⁻⁷	5,64 . 10 ⁻⁷	6,51 . 10 ⁻⁷	8,27 . 10 ⁻⁷	10,59 . 10 ⁻⁷	18,02 . 10 ⁻⁷			
8,9. 10 ⁻¹ mm	$i_{\text{beob.}}$	3,53 . 10 ⁻⁷	4,44 . 10 ⁻⁷	5,12 . 10 ⁻⁷	6,12 . 10 ⁻⁷	7,98 . 10 ⁻⁷	10,26 . 10 ⁻⁷	17,54 . 10 ⁻⁷			
	$i_{\text{ber.}}$	4,67 . 10 ⁻⁷	4,96 . 10 ⁻⁷	5,46 . 10 ⁻⁷	6,17 . 10 ⁻⁷	7,83 . 10 ⁻⁷	10,05 . 10 ⁻⁷	17,72 . 10 ⁻⁷			
1 mm	$i_{\text{beob.}}$	3,46 . 10 ⁻⁷	4,32 . 10 ⁻⁷	5,03 . 10 ⁻⁷	6,00 . 10 ⁻⁷	7,61 . 10 ⁻⁷	9,83 . 10 ⁻⁷	17,23 . 10 ⁻⁷			
	$i_{\text{ber.}}$	4,65 . 10 ⁻⁷	4,90 . 10 ⁻⁷	5,31 . 10 ⁻⁷	5,95 . 10 ⁻⁷	7,40 . 10 ⁻⁷	9,48 . 10 ⁻⁷	17,09 . 10 ⁻⁷			
1,15 mm	$i_{\text{beob.}}$	3,35 . 10 ⁻⁷	4,22 . 10 ⁻⁷	4,97 . 10 ⁻⁷	5,82 . 10 ⁻⁷	7,23 . 10 ⁻⁷	9,18 . 10 ⁻⁷	16,40 . 10 ⁻⁷			
	$i_{\text{ber.}}$	4,65 . 10 ⁻⁷	4,84 . 10 ⁻⁷	5,15 . 10 ⁻⁷	5,66 . 10 ⁻⁷	6,88 . 10 ⁻⁷	8,71 . 10 ⁻⁷	15,92 . 10 ⁻⁷			
1,3 mm	$i_{\text{beob.}}$	3,32 . 10 ⁻⁷	4,18 . 10 ⁻⁷	4,85 . 10 ⁻⁷	5,60 . 10 ⁻⁷	7,61 . 10 ⁻⁷	8,69 . 10 ⁻⁷	15,64 . 10 ⁻⁷			
	$i_{\text{ber.}}$	4,65 . 10 ⁻⁷	4,81 . 10 ⁻⁷	5,04 . 10 ⁻⁷	5,44 . 10 ⁻⁷	6,44 . 10 ⁻⁷	8,02 . 10 ⁻⁷	14,63 . 10 ⁻⁷			
i Vakuum		4,65 . 10 ⁻⁷	4,75 . 10 ⁻⁷	4,80 . 10 ⁻⁷	4,83 . 10 ⁻⁷	4,85 . 10 ⁻⁷	4,86 . 10 ⁻⁷	4,89 . 10 ⁻⁷	4,89 . 10 ⁻⁷	4,89 . 10 ⁻⁷	4,89 . 10 ⁻⁷
i Maximum		4,81 . 10 ⁻⁷	5,62 . 10 ⁻⁷	6,49 . 10 ⁻⁷	7,46 . 10 ⁻⁷	9,16 . 10 ⁻⁷	11,21 . 10 ⁻⁷	18,02 . 10 ⁻⁷	41,58 . 10 ⁻⁷		
p Maximum		0,182 mm	0,243 mm	0,304 mm	0,365 mm	0,456 mm	0,547 mm	0,760 mm	1,14 mm	1,52 mm	3,04 mm

Tabelle 18 b.

Elektronenemission der CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. 1000° C.

Druck	$\lambda = 1,088$ cm	12 Volt	16 Volt	20 Volt	24 Volt	30 Volt	36 Volt	50 Volt	75 Volt	100 Volt	200 Volt
$5 \cdot 10^{-3}$ mm	i beob.	$6,00 \cdot 10^{-6}$	$6,80 \cdot 10^{-6}$	$7,25 \cdot 10^{-6}$	$7,59 \cdot 10^{-6}$	$7,92 \cdot 10^{-6}$	$8,25 \cdot 10^{-6}$	$8,50 \cdot 10^{-6}$	$8,83 \cdot 10^{-6}$	$9,03 \cdot 10^{-6}$	$9,54 \cdot 10^{-6}$
	i ber.	$6,01 \cdot 10^{-6}$	$6,91 \cdot 10^{-6}$	$7,29 \cdot 10^{-6}$	$7,54 \cdot 10^{-6}$	$7,82 \cdot 10^{-6}$	$8,10 \cdot 10^{-6}$	$8,34 \cdot 10^{-6}$	$8,55 \cdot 10^{-6}$	$8,67 \cdot 10^{-6}$	$8,85 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-1}$ mm	i beob.	$6,02 \cdot 10^{-6}$	$7,15 \cdot 10^{-6}$	$7,90 \cdot 10^{-6}$	$8,82 \cdot 10^{-6}$	$8,90 \cdot 10^{-6}$	$9,64 \cdot 10^{-6}$	$10,38 \cdot 10^{-6}$	$11,05 \cdot 10^{-6}$	$11,62 \cdot 10^{-6}$	$12,21 \cdot 10^{-6}$
	i ber.	$6,07 \cdot 10^{-6}$	$7,25 \cdot 10^{-6}$	$7,89 \cdot 10^{-6}$	$8,38 \cdot 10^{-6}$	$8,95 \cdot 10^{-6}$	$9,47 \cdot 10^{-6}$	$10,09 \cdot 10^{-6}$	$10,70 \cdot 10^{-6}$	$11,03 \cdot 10^{-6}$	$11,58 \cdot 10^{-6}$
$1,5 \cdot 10^{-1}$ mm	i beob.	$6,05 \cdot 10^{-6}$	$7,35 \cdot 10^{-6}$	$8,25 \cdot 10^{-6}$	$8,90 \cdot 10^{-6}$	$9,55 \cdot 10^{-6}$	$10,82 \cdot 10^{-6}$	$12,32 \cdot 10^{-6}$	$13,46 \cdot 10^{-6}$	$14,78 \cdot 10^{-6}$	
	i ber.	$6,10 \cdot 10^{-6}$	$7,45 \cdot 10^{-6}$	$8,32 \cdot 10^{-6}$	$9,04 \cdot 10^{-6}$	$9,93 \cdot 10^{-6}$	$10,76 \cdot 10^{-6}$	$11,90 \cdot 10^{-6}$	$13,11 \cdot 10^{-6}$	$13,81 \cdot 10^{-6}$	
$2,3 \cdot 10^{-1}$ mm	i beob.	$6,05 \cdot 10^{-6}$	$7,45 \cdot 10^{-6}$	$8,60 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^{-6}$	$11,05 \cdot 10^{-6}$	$12,45 \cdot 10^{-6}$	$15,00 \cdot 10^{-6}$	$18,11 \cdot 10^{-6}$		
	i ber.	$6,10 \cdot 10^{-6}$	$7,57 \cdot 10^{-6}$	$8,69 \cdot 10^{-6}$	$9,74 \cdot 10^{-6}$	$11,17 \cdot 10^{-6}$	$12,55 \cdot 10^{-6}$	$14,81 \cdot 10^{-6}$	$17,49 \cdot 10^{-6}$		
$3 \cdot 10^{-1}$ mm	i beob.	$5,95 \cdot 10^{-6}$	$7,40 \cdot 10^{-6}$	$8,72 \cdot 10^{-6}$	$9,89 \cdot 10^{-6}$	$11,73 \cdot 10^{-6}$	$13,60 \cdot 10^{-6}$	$17,34 \cdot 10^{-6}$	$23,08 \cdot 10^{-6}$		
	i ber.	$6,07 \cdot 10^{-6}$	$7,54 \cdot 10^{-6}$	$8,78 \cdot 10^{-6}$	$10,04 \cdot 10^{-6}$	$11,90 \cdot 10^{-6}$	$13,76 \cdot 10^{-6}$	$17,21 \cdot 10^{-6}$	$21,75 \cdot 10^{-6}$		
$3,9 \cdot 10^{-1}$ mm	i beob.	$5,90 \cdot 10^{-6}$	$7,33 \cdot 10^{-6}$	$8,75 \cdot 10^{-6}$	$9,95 \cdot 10^{-6}$	$12,15 \cdot 10^{-6}$	$14,63 \cdot 10^{-6}$	$20,00 \cdot 10^{-6}$			
	i ber.	$6,04 \cdot 10^{-6}$	$7,41 \cdot 10^{-6}$	$8,69 \cdot 10^{-6}$	$10,11 \cdot 10^{-6}$	$12,37 \cdot 10^{-6}$	$14,83 \cdot 10^{-6}$	$19,92 \cdot 10^{-6}$			
$5 \cdot 10^{-1}$ mm	i beob.	$5,80 \cdot 10^{-6}$	$7,05 \cdot 10^{-6}$	$8,50 \cdot 10^{-6}$	$9,90 \cdot 10^{-6}$	$12,35 \cdot 10^{-6}$	$15,21 \cdot 10^{-6}$	$22,32 \cdot 10^{-6}$			
	i ber.	$6,00 \cdot 10^{-6}$	$7,21 \cdot 10^{-6}$	$8,43 \cdot 10^{-6}$	$9,88 \cdot 10^{-6}$	$12,42 \cdot 10^{-6}$	$15,41 \cdot 10^{-6}$	$22,44 \cdot 10^{-6}$			
$5,9 \cdot 10^{-1}$ mm	i beob.	$5,65 \cdot 10^{-6}$	$6,90 \cdot 10^{-6}$	$8,32 \cdot 10^{-6}$	$9,71 \cdot 10^{-6}$	$12,23 \cdot 10^{-6}$	$15,29 \cdot 10^{-6}$	$23,60 \cdot 10^{-6}$			
	i ber.	$5,97 \cdot 10^{-6}$	$7,06 \cdot 10^{-6}$	$8,16 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^{-6}$	$12,18 \cdot 10^{-6}$	$15,42 \cdot 10^{-6}$	$23,77 \cdot 10^{-6}$			

Tabelle 18 b.

Elektronenemission der CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. 1000° C.

(Fortsetzung.)

Druck	$\alpha=1,098$ cm	12 Volt	16 Volt	20 Volt	24 Volt	30 Volt	36 Volt	50 Volt	75 Volt	100 Volt	200 Volt
7,10 ⁻¹ mm	\hat{z} beob.	5,45 · 10 ⁻⁶	6,72 · 10 ⁻⁶	8,00 · 10 ⁻⁶	9,35 · 10 ⁻⁶	11,82 · 10 ⁻⁶	15,00 · 10 ⁻⁶	24,31 · 10 ⁻⁶			
	\hat{z} ber.	5,95 · 10 ⁻⁶	6,89 · 10 ⁻⁶	7,85 · 10 ⁻⁶	9,14 · 10 ⁻⁶	11,68 · 10 ⁻⁶	15,04 · 10 ⁻⁶	24,59 · 10 ⁻⁶			
7,8 · 10 ⁻¹ mm	\hat{z} beob.	5,40 · 10 ⁻⁶	6,53 · 10 ⁻⁶	7,75 · 10 ⁻⁶	9,11 · 10 ⁻⁶	11,40 · 10 ⁻⁶	14,66 · 10 ⁻⁶	24,45 · 10 ⁻⁶			
	\hat{z} ber.	5,93 · 10 ⁻⁶	6,79 · 10 ⁻⁶	7,64 · 10 ⁻⁶	8,82 · 10 ⁻⁶	11,25 · 10 ⁻⁶	14,60 · 10 ⁻⁶	24,68 · 10 ⁻⁶			
8,9 · 10 ⁻¹ mm	\hat{z} beob.	5,34 · 10 ⁻⁶	6,42 · 10 ⁻⁶	7,50 · 10 ⁻⁶	8,70 · 10 ⁻⁶	10,93 · 10 ⁻⁶	14,12 · 10 ⁻⁶	24,22 · 10 ⁻⁶			
	\hat{z} ber.	5,92 · 10 ⁻⁶	6,68 · 10 ⁻⁶	7,39 · 10 ⁻⁶	8,37 · 10 ⁻⁶	10,65 · 10 ⁻⁶	13,85 · 10 ⁻⁶	24,28 · 10 ⁻⁶			
1 mm	\hat{z} beob.	5,26 · 10 ⁻⁶	6,30 · 10 ⁻⁶	7,34 · 10 ⁻⁶	8,47 · 10 ⁻⁶	10,60 · 10 ⁻⁶	13,51 · 10 ⁻⁶	23,73 · 10 ⁻⁶			
	\hat{z} ber.	5,90 · 10 ⁻⁶	6,60 · 10 ⁻⁶	7,18 · 10 ⁻⁶	8,07 · 10 ⁻⁶	10,07 · 10 ⁻⁶	13,06 · 10 ⁻⁶	23,42 · 10 ⁻⁶			
1,15 mm	\hat{z} beob.	5,10 · 10 ⁻⁶	6,24 · 10 ⁻⁶	7,10 · 10 ⁻⁶	8,12 · 10 ⁻⁶	9,95 · 10 ⁻⁶	12,90 · 10 ⁻⁶	22,82 · 10 ⁻⁶			
	\hat{z} ber.	5,90 · 10 ⁻⁶	6,52 · 10 ⁻⁶	6,97 · 10 ⁻⁶	7,68 · 10 ⁻⁶	9,36 · 10 ⁻⁶	12,01 · 10 ⁻⁶	21,82 · 10 ⁻⁶			
1,3 mm	\hat{z} beob.	5,00 · 10 ⁻⁶	6,21 · 10 ⁻⁶	7,03 · 10 ⁻⁶	8,07 · 10 ⁻⁶	9,61 · 10 ⁻⁶	12,34 · 10 ⁻⁶	20,05 · 10 ⁻⁶			
	\hat{z} ber.	5,90 · 10 ⁻⁶	6,47 · 10 ⁻⁶	6,82 · 10 ⁻⁶	7,38 · 10 ⁻⁶	8,77 · 10 ⁻⁶	11,06 · 10 ⁻⁶	20,05 · 10 ⁻⁶			
\hat{z} Vakuum		5,9 · 10 ⁻⁶	6,4 · 10 ⁻⁶	6,5 · 10 ⁻⁶	6,55 · 10 ⁻⁶	6,6 · 10 ⁻⁶	6,7 · 10 ⁻⁶	6,7 · 10 ⁻⁶	6,7 · 10 ⁻⁶	6,7 · 10 ⁻⁶	6,7 · 10 ⁻⁶
\hat{z} Maximum		6,10 · 10 ⁻⁶	7,57 · 10 ⁻⁶	8,78 · 10 ⁻⁶	10,12 · 10 ⁻⁶	12,46 · 10 ⁻⁶	15,46 · 10 ⁻⁶	24,69 · 10 ⁻⁶	56,98 · 10 ⁻⁶		
p Maximum		0,182 mm	0,243 mm	0,304 mm	0,365 mm	0,456 mm	0,547 mm	0,760 mm	1,14 mm	1,52 mm	3,04 mm

Tabelle 18 c.
Elektronenemission der CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. 1100° C.

Druck	$\alpha=1,668$ cm	12 Volt	16 Volt	20 Volt	24 Volt	30 Volt	36 Volt	50 Volt	75 Volt	100 Volt	200 Volt
$5 \cdot 10^{-2}$ mm	$i_{\text{beob.}}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	$7,30 \cdot 10^{-5}$	$7,90 \cdot 10^{-5}$	$8,10 \cdot 10^{-5}$	$8,50 \cdot 10^{-5}$	$8,90 \cdot 10^{-5}$
	$i_{\text{ber.}}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$3,45 \cdot 10^{-5}$	$4,71 \cdot 10^{-5}$	$5,76 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-5}$	$7,13 \cdot 10^{-5}$	$7,47 \cdot 10^{-5}$	$7,66 \cdot 10^{-5}$	$7,77 \cdot 10^{-5}$	$8,05 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$ mm	$i_{\text{beob.}}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$3,67 \cdot 10^{-5}$	$5,15 \cdot 10^{-5}$	$6,60 \cdot 10^{-5}$	$8,10 \cdot 10^{-5}$	$8,55 \cdot 10^{-5}$	$9,30 \cdot 10^{-5}$	$10,30 \cdot 10^{-5}$	$10,95 \cdot 10^{-5}$	
	$i_{\text{ber.}}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$3,62 \cdot 10^{-5}$	$5,10 \cdot 10^{-5}$	$6,40 \cdot 10^{-5}$	$7,86 \cdot 10^{-5}$	$8,34 \cdot 10^{-5}$	$9,03 \cdot 10^{-5}$	$9,58 \cdot 10^{-5}$	$9,88 \cdot 10^{-5}$	
$1,5 \cdot 10^{-1}$ mm	$i_{\text{beob.}}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-5}$	$5,30 \cdot 10^{-5}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	$8,90 \cdot 10^{-5}$	$9,75 \cdot 10^{-5}$	$11,10 \cdot 10^{-5}$	$12,95 \cdot 10^{-5}$		
	$i_{\text{ber.}}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$3,72 \cdot 10^{-5}$	$5,37 \cdot 10^{-5}$	$6,90 \cdot 10^{-5}$	$8,73 \cdot 10^{-5}$	$9,48 \cdot 10^{-5}$	$10,66 \cdot 10^{-5}$	$11,74 \cdot 10^{-5}$		
$2,3 \cdot 10^{-1}$ mm	$i_{\text{beob.}}$	$2,23 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	$7,35 \cdot 10^{-5}$	$9,70 \cdot 10^{-5}$	$11,20 \cdot 10^{-5}$	$13,45 \cdot 10^{-5}$			
	$i_{\text{ber.}}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$3,79 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	$7,44 \cdot 10^{-5}$	$9,82 \cdot 10^{-5}$	$11,05 \cdot 10^{-5}$	$13,26 \cdot 10^{-5}$			
$3 \cdot 10^{-1}$ mm	$i_{\text{beob.}}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-5}$	$5,55 \cdot 10^{-5}$	$7,55 \cdot 10^{-5}$	$10,35 \cdot 10^{-5}$	$12,35 \cdot 10^{-5}$	$15,85 \cdot 10^{-5}$			
	$i_{\text{ber.}}$	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$3,77 \cdot 10^{-5}$	$5,68 \cdot 10^{-5}$	$7,66 \cdot 10^{-5}$	$10,50 \cdot 10^{-5}$	$12,11 \cdot 10^{-5}$	$15,41 \cdot 10^{-5}$			
$3,9 \cdot 10^{-1}$ mm	$i_{\text{beob.}}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	$7,60 \cdot 10^{-5}$	$10,75 \cdot 10^{-5}$	$13,30 \cdot 10^{-5}$	$18,10 \cdot 10^{-5}$			
	$i_{\text{ber.}}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	$7,72 \cdot 10^{-5}$	$10,87 \cdot 10^{-5}$	$13,06 \cdot 10^{-5}$	$17,84 \cdot 10^{-5}$			
$5 \cdot 10^{-1}$ mm	$i_{\text{beob.}}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$3,59 \cdot 10^{-5}$	$5,35 \cdot 10^{-5}$	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$10,80 \cdot 10^{-5}$	$13,70 \cdot 10^{-5}$	$20,35 \cdot 10^{-5}$			
	$i_{\text{ber.}}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$3,61 \cdot 10^{-5}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$	$7,55 \cdot 10^{-5}$	$10,91 \cdot 10^{-5}$	$13,57 \cdot 10^{-5}$	$20,90 \cdot 10^{-5}$			
$5,9 \cdot 10^{-1}$ mm	$i_{\text{beob.}}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-5}$	$7,35 \cdot 10^{-5}$	$10,60 \cdot 10^{-5}$	$13,65 \cdot 10^{-5}$	$21,50 \cdot 10^{-5}$			
	$i_{\text{ber.}}$	$2,23 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-5}$	$5,28 \cdot 10^{-5}$	$7,30 \cdot 10^{-5}$	$10,70 \cdot 10^{-5}$	$13,54 \cdot 10^{-5}$	$21,29 \cdot 10^{-5}$			

Tabelle 18c.

Elektronenemission der CaO-Elektrode im Wasserstoff. Temp. 1100° C.

(Fortsetzung.)

Druck	$z=1,088$ cm	12 Volt	16 Volt	20 Volt	24 Volt	30 Volt	36 Volt	50 Volt	75 Volt	100 Volt	200 Volt
$7,10^{-1}$ mm	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$	$5,10 \cdot 10^{-5}$	$7,25 \cdot 10^{-5}$	$10,35 \cdot 10^{-5}$	$13,40 \cdot 10^{-5}$	$22,25 \cdot 10^{-5}$			
	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$3,44 \cdot 10^{-5}$	$5,07 \cdot 10^{-5}$	$6,97 \cdot 10^{-5}$	$10,26 \cdot 10^{-5}$	$13,25 \cdot 10^{-5}$	$22,02 \cdot 10^{-5}$			
$7,8 \cdot 10^{-1}$ mm	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	$10,20 \cdot 10^{-5}$	$13,25 \cdot 10^{-5}$	$22,30 \cdot 10^{-5}$			
	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$3,40 \cdot 10^{-5}$	$4,94 \cdot 10^{-5}$	$6,73 \cdot 10^{-5}$	$9,89 \cdot 10^{-5}$	$12,85 \cdot 10^{-5}$	$22,11 \cdot 10^{-5}$			
$8,9 \cdot 10^{-1}$ mm	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$9,95 \cdot 10^{-5}$	$12,95 \cdot 10^{-5}$	$22,15 \cdot 10^{-5}$			
	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-5}$	$6,39 \cdot 10^{-5}$	$9,36 \cdot 10^{-5}$	$12,20 \cdot 10^{-5}$	$21,74 \cdot 10^{-5}$			
1 mm	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	$3,27 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^{-5}$	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$9,65 \cdot 10^{-5}$	$12,60 \cdot 10^{-5}$	$21,95 \cdot 10^{-5}$			
	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$3,30 \cdot 10^{-5}$	$4,64 \cdot 10^{-5}$	$6,16 \cdot 10^{-5}$	$8,85 \cdot 10^{-5}$	$11,51 \cdot 10^{-5}$	$20,97 \cdot 10^{-5}$			
1,15 mm	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$3,22 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^{-5}$	$6,55 \cdot 10^{-5}$	$9,90 \cdot 10^{-5}$	$12,35 \cdot 10^{-5}$	$21,60 \cdot 10^{-5}$			
	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$3,26 \cdot 10^{-5}$	$4,51 \cdot 10^{-5}$	$5,86 \cdot 10^{-5}$	$8,22 \cdot 10^{-5}$	$10,58 \cdot 10^{-5}$	$19,54 \cdot 10^{-5}$			
1,3 mm	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$6,50 \cdot 10^{-5}$	$9,20 \cdot 10^{-5}$	$12,10 \cdot 10^{-5}$	$21,10 \cdot 10^{-5}$			
	$\begin{cases} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{cases}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$3,24 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$5,63 \cdot 10^{-5}$	$7,71 \cdot 10^{-5}$	$9,74 \cdot 10^{-5}$	$17,95 \cdot 10^{-5}$			
\pm Vakuum		$2,20 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$5,90 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$	
\pm Maximum		$2,275 \cdot 10^{-5}$	$3,783 \cdot 10^{-5}$	$5,68 \cdot 10^{-5}$	$7,72 \cdot 10^{-5}$	$10,95 \cdot 10^{-5}$	$13,61 \cdot 10^{-5}$	$22,12 \cdot 10^{-5}$	$51,03 \cdot 10^{-5}$		
p Maximum		0,182 mm	0,243 mm	0,304 mm	0,365 mm	0,456 mm	0,547 mm	0,760 mm	1,14 mm	1,52 mm	3,04 mm

daß „die Wirksamkeit einer Wehnelt-Elektrode durch Gase und besonders durch solche, die mit Calcium oder Sauerstoff reagieren, stark beeinflußt wird“. Über das Verhalten der Elektrode im *Vakuum* werden erst nach weiterem Verlauf der Untersuchungen in Gasen Kontrollversuche notwendig, die dann auch folgerichtig in der Gegenwart von Restgasen die Ursache der Abnahme und, wie erwartet, einen konstanten Vakuumeffekt unter gleichzeitigem Auftreten der Raumladungserscheinung feststellen werden. Über das Verhalten der Elektrode in *reaktionsfähigen Gasen* ist aber durch das vorliegende Resultat der quantitativen Messungen im Wasserstoff erwiesen, daß die nach der Theorie von Fredenhagen notwendige Veränderung des Effektes des CaO durch dieses Gas nicht eintritt. Da dieses Ergebnis sowohl wegen der Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs wie nach der Untersuchung des Platins von Wilson als ausschlaggebend anzusehen ist, so ist zugleich der Nachweis erbracht, daß die Elektronenemission des CaO nicht durch elektrochemische Reaktion verursacht sein kann. Würde tatsächlich eine solche Reaktion vorliegen, so müßte, wie auch von Fredenhagen betont worden ist, die Gegenwart eines reaktionsfähigen Gases von einschneidender Wirkung auf das Emissionsvermögen wie auf die Lebensdauer der CaO-Elektrode sein. Wie nachgewiesen, wird jedoch bei der Wehnelt-Elektrode weder Lebensdauer, noch die spezifischen Konstanten des Vakuumeffektes durch die Gegenwart von Wasserstoff verändert. Damit ergibt sich aber außer für die erwähnte Theorie der Wirksamkeit der CaO-Elektrode zugleich auch eine wichtige Schlußfolgerung für den Vakuumeffekt, die bei dem weiteren Verlauf der vorliegenden Untersuchungen sich später auch experimentell vollkommen bestätigte. Aus dem vorliegenden Resultat im Wasserstoff folgt nämlich auch, daß die Elektronenemission des CaO nicht von irgendwelcher Gasabgabe der Kathode notwendigerweise begleitet sein muß. Bei derartig langen Versuchsreihen, wie die vorliegende, hätte, abgesehen von einer Abnahme des Effektes, der nach der elektrochemischen Theorie frei werdende Sauerstoff zu ganz erheblichen Störungen führen müssen. Wenn also, wie auch schon von Frank Horton¹⁾ vermutet, eine Gasabgabe der Wehnelt-Elektrode nicht in ursächlichem

1) Frank Horton, l. c.

Zusammenhang mit der Elektronenemission des CaO steht, so muß auch mit der CaO -Elektrode ein von positiven Ionen freies Vakuum erreichbar sein, d. h. ein Vakuum, in dem der mathematische Ansatz der Raumladungsbedingung gültig ist. Das gewonnene Resultat im Wasserstoff führt also zu dem Ergebnis, daß der wahre Richardseffekt der Wehnelt-elektrode in einem erreichbaren, von positiven Ionen freien Entladungsraum noch nicht beobachtet worden ist; denn tatsächlich findet sich bei allen Bestimmungen dieser Konstanten der CaO -Elektrode im Vakuum von einer bestimmten Belastung ab das Auftreten „leuchtender Entladungen“ erwähnt, oder man beobachtete, allerdings auf Grund einer elektrochemischen Theorie erklärte starke periodenhafte Schwankungen der Emissionswerte, die schließlich mit einer vollkommenen Inaktivierung des CaO enden. Bevor jedoch das Experiment durch das Auftreten der Raumladungserscheinung die Bestätigung dieser letzten Schlußfolgerung der Messungen im Wasserstoff erbringen konnte, mußte der Reinheitsgrad des Vakuums einer eingehenden Prüfung unterzogen werden. Nach den Ergebnissen der Messungen im Stickstoff erschien es aussichtsreich, durch Kontrollversuche in diesem Gase den Reinheitsgrad der vorliegenden Versuchsbedingungen näher zu untersuchen. Wie die weiteren Ausführungen zeigten, erbrachten dann auch die Erfahrungen der Kontrollversuche im Stickstoff eine Umgestaltung der Versuchsanordnung, die zu den theoretisch erwarteten Meßresultaten im Vakuum führte. Gleichzeitig fanden auch durch diese Kontrollversuche die von anderen Forschern beobachteten anormalen Effekte der CaO -Elektrode im Vakuum, die von einigen Seiten als Beweismaterial für einen elektrochemischen Emissionsmechanismus des CaO herangezogen worden sind, in der Gegenwart erheblicher, das CaO auch chemisch verändernder Gasreste ihre Erklärung.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

3. Über die mittlere molekulare Weglänge unter Berücksichtigung des Molekularvolumens; von E. A. Holm.

Inhalt:

- § 1. Kurzgefaßter Bericht über frühere direkte Ableitungen der mittleren molekularen Weglänge.
- § 2. Betrachtung der Bewegung einer Deckungssphäre zwischen regellos verteilten, festen Molekülmittelpunkten.
- § 3. Ersatz der Deckungssphäre durch ihre senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche.
- § 4. Ersatz der festen, regellos verteilten Molekülmittelpunkte durch Punkte, welche in Bewegung sind und sich einander nur bis zum Abstände σ nähern können.
- § 5. Bemerkung über den Zusammenhang zwischen Gasdruck und molekularer Weglänge.
- § 6. Zusammenfassung.

Bezeichnungen:

- v Volumen des Gases.
- n Anzahl der gleich großen, sphärischen und inkompressiblen Moleküle im Gase.
- σ Durchmesser der Moleküle.
- $b = \frac{4}{3} n \pi \sigma^3$ vierfaches Gesamtvolumen der n Moleküle.
- V Geschwindigkeit eines Moleküls.
- \bar{V} mittlere Geschwindigkeit sämtlicher Moleküle.
- \bar{r} mittlere relative Geschwindigkeit sämtlicher Kombinationen aus je zwei Molekülen.
- P Stoßzahl oder Anzahl Stöße eines Moleküls in der Zeiteinheit.
- L mittlere Weglänge eines Moleküls zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen desselben mit anderen Molekülen.

§ 1. Kurzgefaßter Bericht über frühere direkte Ableitungen der mittleren molekularen Weglänge.

Die erste Bestimmung der mittleren molekularen Weglänge rührt von Clausius¹⁾ her. Dieser Forscher ging dabei von der Betrachtung eines einfacheren Falles aus, indem er

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 105. p. 249. 1858; Phil. Mag. (4) 17. p. 81. 1859; Mech. Wärmetheorie 1. Aufl. 2. p. 272. Braunschweig 1864; 2. Aufl. 3. p. 55. Braunschweig 1889—91.

zuerst nur ein Molekül als bewegt und alle anderen als ruhend annahm. Er dachte sich ferner die unbeweglichen Moleküle durch eine Sphäre mit dem Radius σ — die Deckungssphäre¹⁾ — begrenzt und das bewegliche Molekül durch einen Punkt ersetzt, „welcher zwischen den Wirkungssphären (= Deckungssphären) der ruhenden Moleküle umherfliegt und bald hier, bald dort an eine derselben anstößt“.²⁾ Zur Vereinfachung der Rechnung wurden zudem senkrecht zur Bewegungsrichtung des punktförmigen Moleküls größte Kreisflächen durch die Deckungssphären der festen Moleküle gelegt; es sollte dann ein Zusammentreffen stattfinden, wenn die Bahnlinie des Punktes eine solche Kreisfläche schneidet.

Von Maxwell³⁾ wird der betreffende vereinfachte Fall so behandelt, als ob dem beweglichen Molekül eine Deckungs-

1) In der Terminologie von Clausius wird diese Sphäre Wirkungssphäre genannt. Dieselbe Bezeichnungswiese benutzt auch G. Jäger, Wien. Ber. 105. IIa. p. 97. 1896 (vgl. auch Winkelmanns Handb. d. Phys. 3. p. 695. 1906). J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. 5. p. 151. 1897, nennt dieselbe Abstandssphäre, und L. Boltzmann, welcher sich zuerst, Wien. Ber. 105. IIa. p. 699. 1896; Wiss. Abh. 3. p. 551. Leipzig 1909, der Clausiusschen Terminologie anschließt, wendet später, Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 7, 143, 144. Leipzig 1898, den obigen Namen Deckungssphäre an. Bei Betrachtungen über die molekulare Weglänge ersetzt O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase 1. Aufl. p. 69, 109, 110 usw. Breslau 1877; 2. Aufl. p. 102, 103, 153 usw. Breslau 1899, die „Molekularsphäre“ durch eine Wirkungssphäre mit einem doppelt so großen Radius. Andererseits denkt er sich aber, l. c. 2. p. 311, durch Drehung dieser Wirkungssphäre einen Raum entstanden, der Molekularvolumen heißt und „aus welchem die molekularen Kräfte, bald hierhin, bald dorthin, fremde Eindringlinge zu entfernen suchen. Das Molekularvolumen ist also der kleinste Raum, dessen die Molekel bedarf, falls sie nicht ganz in Ruhe oder, mit anderen Worten, jeglicher Wärme beraubt ist“. In Übereinstimmung mit dieser letzterwähnten Betrachtungsweise habe ich vorher, Ann. d. Phys. (4) 47. p. 1; 48. p. 481. 1915, die Benennung Wirkungssphäre in der Bedeutung des sphärischen Volumens des Moleküls selbst gebraucht oder σ als „Durchmesser der molekularen Wirkungssphäre“ bezeichnet.

2) R. Clausius, Wied. Ann. 10. p. 100. 1880.

3) J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) 19. p. 25. 1860; Sc. Papers 1. p. 384. Camb. 1890. — Vgl. O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase 1. Aufl. p. 290. Breslau 1877; 2. Aufl. Math. Zusätze p. 61. Breslau 1899; J. D. van der Waals, Kontinuität 1. Aufl. p. 44. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 43. Leipzig 1899; G. Jäger, Fortschritte d. Kinetischen Gastheorie, Die Wissenschaft 12. p. 20, 23. Braunschweig 1906.

sphäre beigelegt würde und die festen Moleküle punktförmig wären. In der Zeit t bewegt sich dann die Vorderseite — die in der Bewegungsrichtung liegende Seite — der Deckungssphäre des beweglichen Moleküls oder die durch diese Deckungssphäre senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche durch das Volumen $\pi \sigma^2 V t$. Da sich in demselben $\pi \sigma^2 V t n : v$ Moleküle befinden, so ist die wahrscheinliche Zahl der Stöße, welche das Molekül in der Zeit t erhält, ebenfalls gleich $\pi \sigma^2 V t n : v$; es ergibt sich dann für die Anzahl Stöße in der Zeiteinheit

$$(1) \quad P = \frac{\pi \sigma^2 n V}{v}.$$

Die entsprechende mittlere molekulare Weglänge ist

$$l = \frac{V}{P} = \frac{v}{\pi \sigma^2 n}.$$

Denken wir uns alle Moleküle beweglich, und zwar mit durchschnittlich gleichen Geschwindigkeiten, so wird

$$(2) \quad P = \frac{\pi \sigma^2 n \bar{v}}{v}; \quad L = \frac{\bar{V}}{P} = \frac{v \bar{V}}{\pi \sigma^2 n \bar{v}}.$$

Unter der Annahme, daß alle Moleküle nicht nur durchschnittlich, sondern fortwährend gleiche Geschwindigkeiten haben (was in Anbetracht der Änderung der Geschwindigkeiten bei jedem Stoß nicht streng gültig ist), berechnete Clausius¹⁾ $\bar{V} : \bar{v} = 3 : 4$. Unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung unter den Molekülen nach dem von ihm aufgestellten Gesetze fand Maxwell²⁾ hier den nur wenig abweichenden Wert $1 : \sqrt{2} = 0,707$, also

1) R. Clausius, Phil. Mag. (4) 19. p. 434. 1860. — Vgl. Pogg. Ann. 115. p. 41. 1862; Mech. Wärmetheorie 1. Aufl. 2. Anm. zu p. 265. Braunschweig 1864; 2. Aufl. 3. p. 61. Braunschweig 1889—91. Der betreffende Wert war übrigens bereits in der ersten der in Anm. 1 p. 768 angegebenen Arbeiten (Pogg. Ann. 105. p. 244, 249. 1858) mitgeteilt, jedoch ohne Beweis.

2) J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) 19. p. 28. 1860; Sc. Papers 1. p. 387. Cambr. 1890. — P. G. Tait, Trans. Edinb. 33. p. 73ff. 1886, definiert die mittlere molekulare Weglänge in von der zweiten Formel (2) etwas abweichender Weise und erhält hierbei als Wert des Zifferkoeffizienten — je nach der Definition — 0,677 und 0,734. Vgl. hierüber auch L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 1. p. 72. Leipzig 1896; Wien. Ber. 96 II. p. 904. 1887; Phil. Mag. (5) 25. p. 81. 1888; Wiss. Abb. 3. p. 306. Leipzig 1909.

$$(3) \quad L = \frac{v}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}.$$

Die Formeln (2) wurden von van der Waals¹⁾ für den Umstand berichtigt, daß Clausius und Maxwell „den Molekülen wohl Ausdehnung in einer auf die Richtung der Bewegung senkrechten Ebene zuerkennen, jedoch keineswegs in dieser Richtung selbst; man könnte sagen, wohl Breite, aber keine Dicke. Die von ihnen in die Rechnung eingeführte Vereinfachung läßt sich auch so bezeichnen, daß man sagt, sie vernachlässigten die Dicke der Moleküle gegenüber der mittleren Weglänge. Infolgedessen haben sie den mittleren Weg zu groß angegeben, gerade als wollte man bei einem an die Wand geworfenen Ball als Weg den Abstand vom Mittelpunkt zu Anfang der Bewegung bis an die Wand nehmen, während derselbe um die Länge des Radius verkleinert werden muß. So findet man also mit Berücksichtigung der Dicke der Moleküle eine kürzere mittlere Weglänge, und infolgedessen eine verhältnismäßig größere Anzahl Stöße“. Aus seinen Überlegungen ergab sich für die Stoßzahl, statt (2),

$$(4) \quad P_w = \frac{\pi \sigma^2 n \bar{v}}{v - b}.$$

Bald nachher führte auch Clausius²⁾ — ohne mit der van der Waalschen Arbeit bekannt zu sein — eine erneute Bestimmung der mittleren molekularen Weglänge durch, bei der die frühere Verlegung der Stoßpunkte in die größten Kreisflächen nicht vorkommt. Ist im allgemeinen der für die Bewegung des punktförmigen Moleküls verfügbare Raum gleich W , und ist ferner derselbe durch eine Fläche S von beliebiger Form begrenzt, so tritt an Stelle der Formel (1)

$$(5) \quad P = \frac{S V}{4 W}$$

und an Stelle der ersten Formel (2)

$$(6) \quad P = \frac{S \bar{v}}{4 W}.$$

1) J. D. van der Waals, Diss. Leiden 1873; Beibl. zu Wied. Ann. 1. p. 12. 1877; Kontinuität 1. Aufl. p. 43. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 42. Leipzig 1899.

2) R. Clausius, Sitz. d. Niederrhein. Ges. für Natur- u. Heilkunde 1874; Pogg. Ann. Ergzbd. 7. p. 247ff. 1876; Mech. Wärmetheorie 2. Aufl. 3. p. 51ff. Braunschweig 1889—91.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß für W nicht der ganze von dem Gase eingenommene Raum zu setzen ist, sondern nur derjenige Teil desselben, welcher nach Abziehung des Volumens ($2b$) der sämtlichen Deckungssphären übrig bleibt, erhielt Clausius statt (4) eine Formel, in der b im Nenner durch $2b$ ersetzt war.

Van der Waals¹⁾ bemerkt, daß diese Berichtigung eigentlich nur für den durch (5) ausgedrückten Spezialfall mit nur einem Molekül in Bewegung und den übrigen in Ruhe gilt. Bedenkt man aber, daß sich beide zusammenstoßenden Moleküle bewegen, so muß die Clausiussche Verkürzung der mittleren Weglänge auf das von ihnen gebildete System bezogen werden; auf jedes Molekül kommt also die Hälfte, wodurch sich die Formel (4) wieder ergibt.²⁾

Hervorzuheben ist, daß nach dieser Ansicht ein direkter Übergang von der Formel (5) zur Formel (6) — oder von dem von Clausius zuerst betrachteten Spezialfalle zu dem wirklich vorhandenen Falle — nicht ohne weiteres zulässig ist.

Korteweg³⁾ beansprucht, zum erstenmal (1875) eine strenge Ableitung des van der Waalschen Ausdruckes (4) gegeben zu haben. Eine ähnliche Untersuchung wurde bald

1) J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 334. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 214. 1877.

2) Unter Annahme, daß sämtliche Moleküle mit Ausnahme eines einzigen zwar anfänglich, aber nicht fortwährend ruhen, d. h. daß sie durch das bewegliche Molekül aus ihren vorherigen Ruhelagen nach den Stoßgesetzen entfernt werden, findet van der Waals, daß eine Verkürzung der Weglänge durch den Stoß nicht am Anfangs-, sondern nur am Endpunkte jedes neuen Weges vorkommt. Hieraus folgt gleichfalls eine Halbierung der Clausiusschen Berichtigung. — Heutentags rechnet van der Waals, Proc. Amst. 15. II. p. 1135. 1913, in dem wirklich vorkommenden Falle mit demselben Bewegungszustand bei sämtlichen Molekülen, mit einer Verkürzung an beiden Endpunkten des freien Weges und nimmt für dieselbe einen Wert, entsprechend $b:2$ in Formel (4), an.

3) D. J. Korteweg, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 349. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 241. 1877. Vgl. Wied. Ann. 12. p. 139. 1881; Nature 45. p. 152. 1891. Vgl. auch J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. (2) p. 331, 332. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 211, 212. 1877. — Ursprünglich nahm Korteweg für die Stoßzahl den halben Wert (4) — oder für die Weglänge den doppelten entsprechenden Wert — an, was aber bereits vorher von Clausius, Pogg. Ann. 115. p. 20ff. 1862, als unrichtig erwiesen worden war. Vgl. hierüber auch L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I. p. 71, 72. Leipzig 1896.

nachher auch von van der Waals¹⁾ selbst ausgeführt und dadurch noch erweitert, daß er²⁾ auch den Fall mit Mischungen von Gasmolekülen von verschiedenen Dimensionen berücksichtigte. Hierbei wurde außerdem hervorgehoben, daß die Gültigkeit der Formel (4) auf den Fall beschränkt ist, wo Zusammenstöße zwischen mehr als zwei Molekülen gleichzeitig — als verhältnismäßig selten vorkommend — ausgeschlossen sind. Korteweg³⁾ bemerkt später, daß er in seiner Ableitung den Umstand nicht berücksichtigt hat, daß während einer kurzen Zeit nach jedem Stoße die Möglichkeit neuer Zusammenstöße durch die Anwesenheit des wegfahrenden Moleküls erheblich beeinflußt wird.

In einer kurzen Besprechung der vorherigen Arbeiten über vorliegenden Gegenstand weist Clausius⁴⁾ (1880) nach, daß dieselben sämtlich die Tatsache nicht in Betracht ziehen, „daß, wenn zwei Moleküle einander sehr nahe liegen, ihre Wirkungssphären (= Deckungssphären) sich zum Teil gegenseitig decken können“. Hierdurch wird eine Abänderung der Formeln (2) bewirkt, welche von derselben Größenordnung wie die vorherigen Berichtigungen ist. In der Tat hatte er auch die betreffende Korrektur bereits berechnet, gibt aber erst später⁵⁾ das Resultat seiner Überlegungen an. Der neue Ausdruck für die Stoßzahl, welcher also auch den Umstand berücksichtigt, daß für S in (6) nicht die ganze Oberfläche der Deckungssphären der Moleküle einzusetzen ist, lautet

$$(7) \quad P_c = \frac{\pi \sigma^2 n \bar{v}}{v} \alpha; \quad \alpha = \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{v}}{1 - 2 \frac{b}{v}} = 1 + \frac{5}{8} \frac{b}{v}.$$

Dies Ergebnis stimmt aber nicht mit dem van der Waalschen (4) überein. Die Richtigkeit der letztgenannten Formel

1) J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 321. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 201. 1877; Kontinuität 1. Aufl. p. 46. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 45. Leipzig 1899.

2) J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 337. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 217. 1877.

3) D. J. Korteweg, Nature 45. p. 153. 1891.

4) R. Clausius, Wied. Ann. 10. p. 102. 1880; Mech. Wärmetheorie 2. Aufl. 3. p. 213. Braunschweig 1889—91.

5) R. Clausius, Mech. Wärmetheorie 2. Aufl. 3. p. 57 ff. Braunschweig 1889—91.

ist nun außer von Korteweg auch von O. E. Meyer¹⁾ angenommen worden. Andererseits sind aber gegen diese Auffassung von verschiedenen Seiten Einwände erhoben worden. Jäger²⁾ bestimmt die Stoßzahl in folgender Weise. Er faßt ein Molekül ins Auge, reduziert dasselbe zu einem Punkt und denkt sich durch ihn und senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung eine Ebene gelegt. Von den Deckungssphären der übrigen Moleküle wird dann aus dieser Ebene ein bestimmtes Stück — α für die Flächeneinheit der Ebene — herausgeschnitten, auf welchem der Punkt nicht liegen kann. Infolge der Bewegung der Moleküle wird ferner in der unendlich kleinen Zeit dt aus der Flächeneinheit der Ebene ein neues Stück β herausgeschnitten. „Die Wahrscheinlichkeit, daß unser Punkt auf diesem Stücke liegt, ist durch das Verhältnis $\beta : (1 - \alpha)$ gegeben. Das ist also auch die Wahrscheinlichkeit, daß unser Punkt in der Zeit dt einen Zusammenstoß erfährt.“ Unter Anwendung einer solchen Betrachtungsweise gelangt Jäger zur Clausiusschen Formel (7).

Boltzmann³⁾ findet für die Wahrscheinlichkeit, daß in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment t der Mittelpunkt eines „hervorgehobenen“ Moleküls in einer der Deckungssphäre eines „restierenden“ Moleküls umschließenden Kugelschale von der unendlich kleinen Dicke δ liegt, den Ausdruck

$$(8) \quad \frac{4\pi\sigma^2 n \delta}{v} x; \quad x = 1 + \frac{5}{8} \frac{b}{v},$$

wo also x das Verhältnis angibt, in dem die betreffende Wahrscheinlichkeit durch den Einfluß des Molekularvolumens erhöht

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase 2. Aufl. § 117, Math. Zusätze § 34. Breslau 1899. Vorher, Kinetische Theorie d. Gase, 1. Aufl. p. 298. Breslau 1877, erhielt der Verfasser $\sqrt{2}b$ statt b in Formel (4). Tatsächlich wurde auch jener Wert von E. Heilborn, Exners Repert. d. Phys. 27. p. 369. 1891; Ann. chim. phys. (6) 27. p. 352. 1892; Phil. Mag. (5) 34. p. 459. 1892, und von P. A. Guye, Arch. d. sc. phys. et nat. Genève (3) 31. p. 178. 1894, befürwortet. — Vgl. hierüber auch F. Richarz, Wied. Ann. 52. p. 392. 1894; S. Young, Trans. chem. Soc. 71. p. 452. 1897; Chem. News 78. p. 200. 1898; Rep. Brit. Ass. p. 833. 1898; Phil. Mag. (5) 50. p. 295. 1900; J. Traube, Wied. Ann. 61. p. 385. 1897; Drudes Ann. 5. p. 561. 1901; S. p. 287, 295, 296. 1902 und A. Boutaric, Ann. de chim. 1. p. 455. 1914.

2) G. Jäger, Wien. Ber. 105 IIa. p. 97. 1896. — Vgl. Winkelmanns Handb. d. Phys. 3. p. 703. 1906.

3) L. Boltzmann, Wien. Ber. 105 IIa. p. 699. 1896; Vorlesungen über Gastheorie 2. §§ 51, 57, 58. Leipzig 1898; Wiss. Abh. 3. p. 552. Leipzig 1909.

ist. Die Anzahl Stöße, welche diese Deckungssphäre in der unendlich kleinen Zeit von t bis $t + dt$ gegen die umgebenden Molekülmittelpunkte ausführt, wird dann offenbar auch in gleichem Maße vergrößert. Um nun aber, nach dem Verfahren von Boltzmann, dem Quotienten aus dieser Anzahl und dt die Bedeutung von Stoßzahl, d. h. von Anzahl aufeinander folgender Stöße der Deckungssphäre während einer Sekunde, zuerteilen zu können, wird jedoch erforderlich, daß auch für die folgenden, an Zahl unendlich vielen Zeitelemente dt in der Zeiteinheit dasselbe Resultat erhalten wird, d. h. daß die Deckungssphäre nicht nur während der unendlich kleinen Zeit von t bis $t + dt$, sondern fortwährend sich in einer Atmosphäre von Molekülmittelpunkten mit der im Verhältnisse α vergrößerten Dichtigkeit der Punkte bewegt. Bei einer solchen Annahme¹⁾ wird der ohne Berücksichtigung der Moleküldimensionen geltende Ausdruck (2) für die Stoßzahl ganz einfach mit α multipliziert, wodurch sich die Formel (7) ergibt.

Endlich hat Kohnstamm²⁾ die Ausführungen von van der Waals und Korteweg einer eingehenden Kritik unterzogen und sich in derselben Richtung ausgesprochen. Dieser Autor betrachtet jene Moleküle, welche mit einer nach Größe und Richtung gegebenen Geschwindigkeit in einer gegebenen Zeit an ein ausgewähltes Molekül anstoßen, und bestimmt ihre mittlere Weglänge durch Zusammenzählen der Wege, welche von jedem dieser Moleküle zwischen dem betreffenden Stoß und dem nächst vorhergehenden — im „letzten Stoßpunkte“ stattfindenden — Stoß durchlaufen wird, und durch Division dieser Summe durch die Anzahl der Moleküle. Hierbei spricht er, wie Clausius, von den stoßenden Molekülen als bloßen Punkten und ersetzt das gestoßene Molekül teils durch seine Deckungssphäre und teils durch eine senkrecht zur Geschwindigkeitsrichtung gelegte größte Kreisfläche durch diese Deckungssphäre. Es erweist sich dann, daß man

1) In der Tat gilt der angegebene Wert von α in (8) nur für den Radius σ der dünnen Kugelschale; wächst ferner dieser Radius bis 2σ , so nimmt α bis zum Grenzwerte 1 ab (vgl. die Betrachtungsweise von H. Happel, Ann. d. Phys. (4) 21, p. 346, 347. 1906). Die betreffende Annahme verträgt sich aber mit einer molekularen Ungeordnetheit beim Stoße.

2) Ph. Kohnstamm, Proc. Amst. 6 II. p. 788. 1904; Journ. chim. phys. 3. p. 162. 1905. — Vgl. hierüber auch C. J. Kool, Bull. soc. Vaud. sc. nat. (3) 28. p. 212. 1892.

in beiden Fällen ganz dasselbe Resultat erhält. Die Moleküle, welche ihren letzten Stoßpunkt in dem halbsphärischen Raume zwischen der Vorderseite — in der relativen Geschwindigkeitsrichtung gelegenen Seite — der Deckungssphäre und der Kreisfläche haben, können nun freilich nicht im angegebenen Zeitintervall gegen die Deckungssphäre stoßen; es läßt sich aber andererseits immer ein anderer, gleich großer halbsphärischer Raum bestimmen, welcher durch Parallelverschiebung des vorigen um eine gewisse Strecke in der relativen Geschwindigkeitsrichtung entsteht und so gelegen ist, daß die Moleküle mit dem letzten Stoßpunkt in demselben in der betreffenden Zeit wohl Stöße gegen die Deckungssphäre, aber nicht gegen die Kreisfläche ausführen können. Wenn also, folgert Kohnstamm, die von van der Waals angegebene Ursache zur Berichtigung der freien Weglänge (vgl. p. 771) die einzige wäre, so müßten die Formeln (2) tatsächlich exakt gelten. Dies ist nun aber nicht der Fall, denn wie bereits bemerkt ist, sind nach der Meinung sowohl von van der Waals selbst als von Korteweg in der Ableitung der Formel (4) Zusammenstöße zwischen drei und mehreren Molekülen gleichzeitig nicht berücksichtigt. Dieser Umstand ist jedoch in Betracht gezogen von Clausius, und hält Kohnstamm auch seine Formel (7) für richtig.

Er¹⁾ bemerkt ferner, daß die genannte, auf dem Ausdrucke (6) fußende Formel eigentlich einen Quotienten von zwei Zahlen darstellt, und denkt sich den genaueren Wert des Berichtigungsfaktors α in der Form geschrieben:

$$(9) \quad \alpha = \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{v} + B \frac{b^2}{v^2} + C \frac{b^3}{v^3} + \dots + N \frac{b^m}{v^m}}{1 - 2 \frac{b}{v} + B_1 \frac{b^2}{v^2} + C_1 \frac{b^3}{v^3} + \dots + N_1 \frac{b^m}{v^m}}.$$

Hier ist m eine endliche Zahl, indem ein Punkt gleichzeitig nur in einer endlichen Anzahl von Deckungssphären liegen kann.²⁾

1) Vgl. Ph. Kohnstamm, Proc. Amst. 6 II. p. 800. 1904; Journ. chim. phys. 3. p. 178. 1905.

2) Höchstens in zwölf nach der Ansicht von J. J. van Laar, Arch. Teyler (2) 6 III. p. 284. 1899.

Im Ausdrucke (9) setzt Kohnstamm $B_1 = 17 : 16$, welche Zahl zuerst von van der Waals¹⁾ durch eine direkte Berechnung erhalten wurde. Happel²⁾ führt später eine direkte Berechnung auch von B durch; hierbei wird jedoch nicht explizite der Wert dieses Koeffizienten, sondern nur die Entwicklung von (9) bis einschließlich Glieder der Ordnung $(b:v)^2$ angegeben. Dieselbe lautet

$$(10) \quad x = 1 + \frac{5}{8} \frac{b}{v} + 0,2869 \frac{b^2}{v^2}$$

und stellt auch einen genaueren Wert des Berichtigungsfaktors in (8) dar.

Die Ausführungen von Kohnstamm sind später weitergeführt worden von Ornstein.³⁾

§ 2. Betrachtung der Bewegung einer Deckungssphäre zwischen regellos verteilten, festen Molekülmittelpunkten.

Wir beschränken uns zunächst mit Clausius auf den im Anfang von § 1 behandelten Fall, wo nur ein Molekül beweglich ist, während die übrigen in festen Lagen beharren. Wie bei der Ableitung der Formel (1) denken wir uns ferner, nach dem Vorgange von Maxwell, die ruhenden Moleküle durch bloße Punkte — die Molekülmittelpunkte — und das bewegliche Molekül durch seine Deckungssphäre ersetzt. Diese

1) J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. 5. p. 152. 1897. — Vgl. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 2. p. 167. Leipzig 1898. Unter Anwendung einer Arbeit von J. J. van Laar, Proc. Amst. 1. p. 273. 1899; Arch. Teyler (2) 6 III. p. 283. 1899, gibt Boltzmann, Proc. Amst. 1. p. 403. 1899; Wiss. Abh. 3. p. 663. Leipzig 1909, auch den Wert von C_1 an.

2) H. Happel, Ann. d. Phys. (4) 21. p. 348ff. 1906. — Die sämtlichen Dezimalstellen des zweiten Berichtigungsgliedes von (10) sind nicht von Happel berechnet worden. In der Tat findet er nämlich hier — durch Planimetrieren — den annähernden Wert 0,288, betrachtet aber dieses Resultat als eine genügende Bestätigung des angegebenen, vorher von Boltzmann in indirekter Weise (vgl. Anm. 3. p. 784 unten) und gestützt auf die in Anm. 1 oben erwähnte Arbeit von van Laar abgeleiteter Wertes. — Eine Nachprüfung der schwierigen van Laarschen Rechnung auf einem von dem der Originalarbeit abweichenden Wege ist übrigens nachher von J. Nabl, Wien. Ber. 120 IIa. p. 851. 1911, begonnen worden.

3) L. S. Ornstein, Diss. Leiden 1908; Proc. Amst. 14 II. p. 853. 1912; Arch. Néerl. (3a) 3. p. 179. 1913.

Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse möge auch die Annahme einschließen, daß die punktförmigen Moleküle über den ganzen vom Gase eingenommenen Raum völlig regellos verteilt sind, und also auch, daß dieselben beliebig nahe einander liegen können. Um die Worte von Clausius anzuwenden, fliegt nun unsere Deckungssphäre — mit stets derselben Geschwindigkeit V — zwischen den Mittelpunkten der ruhenden Moleküle umher und stößt bald hier, bald dort an einen derselben an. Es fragt sich dann, wie viele Stöße diese Deckungssphäre in der Zeiteinheit erhält.

Berechnet man jenes Volumen, welches von der Vorderseite der Deckungssphäre oder von ihrer senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegten größten Kreisfläche in einer gegebenen Zeit, z. B. der Zeiteinheit, durchlaufen wird, und denkt sich dasselbe von einer Atmosphäre von Molekülmittelpunkten mit derselben Dichtigkeit der Punkte wie im Gase im übrigen erfüllt, so ergibt sich wie vorher die Formel (1) für die Stoßzahl. Zu bemerken ist nun, daß eine solche Ableitung auf der Annahme fußt, daß die stoßende Fläche sich von dem einen bis zu dem anderen der gestoßenen Molekülmittelpunkte stetig bewegt. Die einzige Unstetigkeit der Bewegung, welche hierbei angenommen werden kann, ist die plötzliche Richtungsänderung der Geschwindigkeit beim Stoße und die sie begleitende plötzliche Drehung der stoßenden Fläche um den gestoßenen Molekülmittelpunkt, wenn man nun voraussetzt, daß der Stoß unendlich kleine Zeit beansprucht.

Anfänglich — in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment — befinde sich nun das Zentrum der Deckungssphäre im Punkte Z_0 in Fig. 1 und beim nächstfolgenden Stoße — gegen den Molekülmittelpunkt M_1 — in Z_1 ; wir denken uns hierbei die Ebene der Zeichnung durch den Punkt M_1 und die Bahn $Z_0 Z_1$ gelegt. Bei der Bewegung der Deckungssphäre von Z_0 bis Z_1 durchläuft ihre Vorderseite aec das Volumen $abq d c e a$.¹⁾ Nach Ablauf des Stoßes gegen M_1 — was

1) Offenbar stellen die „Vorderseite aec “ und das „Volumen $abq d c e a$ “ nur die Durchschnitte der wirklichen Vorderseite bzw. des wirklichen durchlaufenen Volumens mit der Ebene der Zeichnung dar; unter Erinnerung an diese Tatsache möge aber die obige Bezeichnungswise beibehalten werden.

unendlich kleine Zeit beanspruchen möge — bewegt sich die Deckungssphäre mit unveränderter Geschwindigkeit V in der Richtung $Z_1 Z_2$, wo $\angle Z_0 Z_1 M_1 = \angle Z_2 Z_1 M_1$.

Eine solche plötzliche Änderung der Geschwindigkeitsrichtung der Deckungssphäre ist nun von einer plötzlichen Änderung der Lage ihrer Vorderseite begleitet; vor dem Stoße befindet sich nämlich die Vorderseite in $b q d$ und nach dem Stoße in $f d h$. Diese Stellung der Vorderseite verträgt sich aber nicht mit der oben erwähnten Annahme, welche der Ableitung der Formel (1)

zugrunde liegt. Um eine stetige Bewegung der stoßenden Fläche zwischen den Stößen zu ermöglichen, müssen wir uns vielmehr denken, daß während des Stoßes gegen den Punkt M_1 die Vorderseite $b q d$ um M_1 so viel gedreht wird, wie sich die Geschwindigkeit selbst dreht. Die neue Lage der Vorderseite (nach dem Stoße) wird dann $f'' M_1 h''$, entsprechend der Lage Z_1' des Zentrums der Deckungssphäre. Bei der Bewegung der Deckungssphäre von dieser gedachten Ausgangsstellung (Z_1') in der Richtung $Z_1' Z_2$ bis zum folgenden Stoße gegen den Molekülmittelpunkt M_2 wird die wirkliche Ausgangsstellung Z_1 nach Durchlaufen des Weges $Z_1' Z_1 = M_1 m_1$ erreicht. Dieser Teil der Bewegung kommt also in Wirklichkeit nicht vor oder läuft mit unendlich großer Geschwindigkeit ab, ein Umstand, welcher bei der Ableitung der Formel (1) nicht berücksichtigt ist.

Der Stoß der Vorderseite gegen M_2 möge eintreffen, wenn das Zentrum in Z_2 liegt; der Einfachheit wegen denken wir uns hierbei die Ebene durch den Punkt M_2 und die Bahn $Z_1' Z_2$ um $Z_1' Z_2$ so gedreht, daß sie mit der Ebene der Zeichnung zusammenfällt. Die Bewegung der Deckungssphäre von Z_1' bis Z_2 entspricht dem von der Vorderseite durchlaufenen

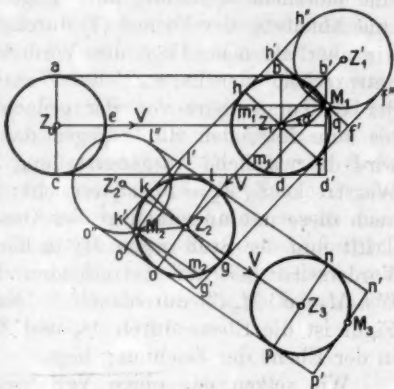


Fig. 1.

Volumen $f'' g o k h'' M_1 f''$. Beim Stoße gegen M_2 erleidet die Geschwindigkeit der Deckungssphäre eine plötzliche Änderung ihrer Richtung von $Z_1 Z_2$ bis $Z_2 Z_3$ und die Vorderseite eine plötzliche Änderung ihrer Lage von $g o k$ bis $l g o$. Um eine Ableitung der Formel (1) durchführen zu können, müssen wir aber als neue Lage der Vorderseite $l'' M_2 o''$ annehmen, entsprechend der Lage Z_2' des Zentrums. Bei der Bewegung der Deckungssphäre von der gedachten Ausgangsstellung Z_2' bis zum folgenden Stoße gegen den Molekülmittelpunkt M_3 wird die wirkliche Ausgangsstellung Z_2 nach Durchlaufen der Wegstrecke $Z_2' Z_2 = M_2 m_2$ erreicht; in Wirklichkeit wird also auch diese mit unendlich großer Geschwindigkeit beschrieben. Trifft nun der Stoß gegen M_3 in der Lage Z_3 ein, so hat die Vorderseite bei der betreffenden Bewegung ein Volumen $l'' n M_3 p o'' M_2 l''$ durchlaufen. Nach der Darstellung der Figur ist die Ebene durch M_3 und $Z_2' Z_3$ so gedreht, daß M_3 in der Ebene der Zeichnung liegt.

Wir setzen das obige Verfahren fort und konstruieren auch für die folgenden Stöße der Deckungssphäre gegen die Molekülmittelpunkte M_4, M_5, M_6, \dots das bei der Bewegung der Deckungssphäre zwischen je einem derselben und dem nächstvorhergehenden Molekülmittelpunkt von ihrer Vorderseite durchlaufene Volumen; hierbei gilt als Ausgangsstellung für die Vorderseite immer jene Lage, welche sich aus der Lage vor dem Stoße ergibt durch Drehung um den Stoßpunkt um einen ebenso großen Winkel, wie sich die Geschwindigkeit selbst beim Stoße dreht. Wenn die Zeiteinheit verflossen ist, möge sich das Zentrum der Deckungssphäre im Punkte Z_{p+1} befinden; liegt es ferner in Z_p beim nächstvorhergehenden Stoße mit dem Molekülmittelpunkt M_p , so schließen wir die Untersuchung durch Zeichnen des durchlaufenen Volumens bei der Bewegung zwischen Z_p und Z_{p+1} .

Zur Rektifikation des so erhaltenen Diagrammes denken wir uns zunächst das Volumen $f'' g o k h'' M_1 f''$ um den Punkt M_1 so gedreht, daß der Punkt Z_1' mit Z_1 zusammenfällt; es müssen dann auch, nach dem oben Gesagten, f'' in b und h'' in d fallen. Danach drehen wir das Volumen $l'' n M_3 p o'' M_2 l''$ um M_2 , so daß Z_2' in Z_2 , l'' in g und o'' in k fallen. Fährt man so fort, so ergibt sich schließlich das Resultat in Fig. 2, wo sämtliche Volumina, entsprechend je einem Intervall der

Bewegung der Deckungssphäre in der Zeiteinheit, zu einem einzigen zusammenhängenden Volumen von der Größe $\pi \sigma^2 V$ zusammengefügt sind. Was die Lagen der Molekülmittelpunkte $M_1, M_2, M_3, \dots M_p$ in diesem resultierenden Volumen betrifft, so befinden sich dieselben freilich sämtlich in derselben Ebene — der Ebene der Zeichnung; diese Verfälschung der tatsächlichen Verhältnisse ist aber nur zur möglichsten Vereinfachung der Darstellung vorgenommen und beeinflusst nicht die gegenseitigen Abstände der Punkte, in der Bewegungsrichtung ($Z_0 Z_{p+1}$) gemessen. Die Anzahl dieser Punkte muß also notwendigerweise gleich derjenigen Anzahl sein, die man erhält, wenn das betreffende Volumen von einer Atmosphäre von Molekülmittelpunkten mit der Dichtigkeit der Punkte wie im Gase im übrigen erfüllt wird. Diese Anzahl und somit auch die Anzahl Stöße der Deckungssphäre in der Zeiteinheit ist solchenfalls gleich $\pi \sigma^2 F n : v$.

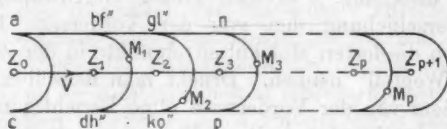


Fig. 2.

Durch den beschriebenen Vorgang gelangen wir mithin, wie von Anfang an behauptet war, zur Formel (1). Dies Resultat ist aber nur unter Vernachlässigung der oben nachgewiesenen Tatsache erhalten, daß nämlich die stoßende Fläche unmittelbar nach der Passage eines Molekülmittelpunktes in Fig. 2 sich plötzlich mit unendlicher Geschwindigkeit eine gewisse endliche Strecke fortbewegt, d. h. einen plötzlichen Sprung vorwärts macht. Beim Stoße gegen M_1 war so dieser Sprung gleich $M_1 m_1$ in Fig. 1 und beim Stoße gegen M_2 gleich $M_2 m_2$. Es möge nun zunächst ein mittlerer Wert dieses Sprunges berechnet werden. Unmittelbar ergibt sich dann, daß $M_1 m_1 = M_1 m_1'$ ist; zur Ableitung eines mittleren Wertes dieses letzteren Abstandes für die verschiedenen Lagen des Punktes M_1 auf der Vorderseite $b q d$ der Deckungssphäre ist ferner zu bemerken, daß die Wahrscheinlichkeit der Befindlichkeit von M_1 innerhalb eines gegebenen Elementes der Vorderseite $b q d$ proportional der Projektion dieses Elementes auf

die größte Kreisfläche bd ist.¹⁾ Bezeichnen wir also mit α den Winkel qZ_1M_1 , so ist der betreffende mittlere Wert

$$(11) \overline{M_1 m_1} = \overline{M_1 m_1'} = \frac{2}{\pi \sigma^2} \int_0^{\pi/2} \sigma \cos \alpha \cdot 2\pi \sigma^2 \sin \alpha \cos \alpha d\alpha = \frac{4\sigma}{3}.$$

Um eine Berichtigung für den erörterten Umstand zu erhalten, können wir also so verfahren, daß für jeden von Fig. 2 veranschaulichten Stoß der Vorderseite der Deckungssphäre gegen einen Molekülmittelpunkt M ihr eine plötzliche Verschiebung in der Bewegungsrichtung von der Größe (11) erteilt wird. Für sämtliche Stöße, von der Anzahl $\pi \sigma^2 V n : v$, erhält man also die totale hinzuzufügende Verschiebung

$$\frac{\pi \sigma^2 V n}{v} \cdot \frac{4\sigma}{3} = \frac{2bV}{v}.$$

Unter Anwendung der Terminologie von Korteweg²⁾ kann man diese mit unendlich großer Geschwindigkeit ablaufende Verschiebung den von der Vorderseite bei ihren Stößen gegen die festen Molekülmittelpunkte in der Zeiteinheit „ersparten Wegteil“ nennen. Drückt man denselben im Verhältnis zu dem von der Vorderseite ohne Berichtigung in derselben Zeit durchlaufenen Weg V aus, so ergibt sich der Wert $2b : v$.

Der ebengenannte Autor denkt sich, zur Berechnung des Einflusses der molekularen Ausdehnung auf den Druck eines Gases, die Gasmasse zwischen zwei parallelen Wänden eingeschlossen. Bei jeder Begegnung zwischen zwei Molekülen

1) Vgl. O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase, Math. Zusätze 1. Aufl. p. 298. Breslau 1877; 2. Aufl. p. 77. Breslau 1899; D. J. Korteweg, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 358. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 250. 1877; J. D. van der Waals, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 332. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 213. 1877; Kontinuität 1. Aufl. p. 54. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 53. Leipzig 1899. — Nach der ersten Berechnung des letzterwähnten Autors (vgl. Beibl. zu Wied. Ann. 1. p. 13. 1877; Kontinuität 1. Aufl. p. 46; 2. Aufl. p. 45) tritt an Stelle von (11) der Wert σ . Hierbei wird angenommen, daß „die Wahrscheinlichkeit, daß der Mittelpunkt einen bestimmten Punkt der kugelförmigen Oberfläche trifft, für alle Punkte der Oberfläche gleich groß ist, . . .“ Zu bemerken ist jedoch, daß es im vorliegenden Falle sich um die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens des Mittelpunktes mit dem Oberflächenpunkt in einer bestimmten Zeit handelt.

2) D. J. Korteweg, Versl. K. Ak. van Wet. (2) 10. p. 363. 1877; Arch. Néerl. 12. p. 255. 1877; Wied. Ann. 12. p. 141. 1881.

legt er ferner durch den Stoßpunkt eine den Wänden parallele Ebene, die „Stoßebene“. „Müßten die Mittelpunkte beider Moleküle bis zu dieser Stoßebene vordringen, so würde sich die Anzahl der Wandstöße, also auch der Druck, infolge der Stöße im Innern nicht ändern. Weil dem aber nicht so ist, wird bei jeder Begegnung bei beiden Molekülen ein Teil des Weges erspart.“ Berechnet man nun für eine bestimmte Molekülschar mit willkürlich gewählter Größe und Richtung der Geschwindigkeit teils die Summe aller Wegteile, welche durch die Stöße in einer bestimmten Zeit erspart wird, und teils die Summe aller Wege in senkrechter Richtung zur Stoßebene in derselben Zeit, so ist jene Summe, im Verhältnis zu dieser ausgedrückt, gleich $b:v$. Hieraus wird geschlossen, „daß die Häufigkeit der Wandstöße und also auch der Druck im Verhältnis von $1:(1 - b:v)^1$ sich vermehrt haben muß.“

Bei einer Behandlung desselben Problems bemerkt Jäger²⁾, daß man nach der kinetischen Theorie unter dem Druck des Gases jene Bewegungsgröße versteht, welche die Moleküle infolge der Zusammenstöße mit der Wand in der Zeiteinheit an die Flächeneinheit abgeben. In Übereinstimmung mit der obigen Kortewegschen Untersuchung kann man nun sagen, daß die von einem Molekül transportierte Bewegungsgröße bei jedem Stoß des Moleküls gewissermaßen einen Sprung vorwärts macht. Die so entstehende „Förderung“ der Bewegungsgröße, welche die in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle in der Zeiteinheit erfahren, wird von Jäger berechnet und hat den relativen Wert $b:v$. Hieraus schließt er aber, im Gegensatz zu Korteweg, daß der Druck im Verhältnis $1 + b:v$ gewachsen ist.³⁾

Kohnstamm⁴⁾ rechnet mit „the saved distance“ für jede mittlere molekulare Weglänge von der Größe (3). Diese

1) Der Verfasser gibt freilich $(v - 4b_1):v = (1 - b:v):1$ an, was aber offenbar ein Schreibfehler ist.

2) G. Jäger, Wien. Ber. 105 IIa. p. 15. 1896.

3) Vgl. auch C. J. Kool, Bull. Soc. Vaud. sc. nat. (3) 28. p. 224. 1892. Dieser Autor studiert die „quantité de chocs“ und ihre Vergrößerung durch die Ausdehnung der Moleküle.

4) Ph. Kohnstamm, Proc. Amst. 6 II. p. 798. 1904; Journ. chin. phys. 3. p. 176. 1905.

Distanz berechnet sich nun im Mittel zu $\sqrt{2}\sigma:3^1$; die Bewegungsgröße „bewegt sich daher im Mittel

$$(12) \quad \left(\frac{v}{\sqrt{2\pi\sigma^2 n}} + \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma \right) : \frac{v}{\sqrt{2\pi\sigma^2 n}} = 1 + \frac{b}{v}$$

mal schneller, als wenn man die Dicke der Moleküle vernachlässigt²⁾, und der Druck erhöht sich mithin in demselben Verhältnis. Bezüglich der obigen abweichenden Schlußfolgerung von Korteweg macht Kohnstamm eine Bemerkung des Inhaltes, daß, wenn eine Anzahl von Molekülen durch ihre eigene Bewegung in einer bestimmten Zeit eine bestimmte Wegstrecke durchlaufen, und gleichzeitig eine Wegstrecke durch die Stöße erspart wird, welche — im Verhältnis zur vorigen gemessen — gleich $b:v$ ist, es scheint, als ob diese Moleküle sich mit einer $1 + b:v$ mal größeren Geschwindigkeit als vorher bewegen; es muß dann auch die Stoßzahl (und der Druck) in gleichem Maße wachsen.

Um auch den Umstand zu berücksichtigen, daß die Deckungssphären „cover each other“, denkt sich der betreffende Autor die Maxwellsche mittlere Weglänge in (12) durch den Clausiusschen Berichtigungsfaktor α in der Form (9) dividiert. Wendet man hier die Entwicklung (10) von α an, so ergibt sich für das korrigierte Verhältnis, in dem die Geschwindigkeit der Bewegungsgröße oder der Druck des Gases sich infolge der Ausdehnung der Moleküle vermehrt³⁾,

$$(13) \quad 1 + \frac{b}{v}\alpha = 1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2} + 0,2869\frac{b^3}{v^3}.$$

1) Vgl. z. B. O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase, 2. Aufl. Math. Zusätze p. 78. Breslau 1899.

2) J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung p. 214. Braunschweig 1907.

3) Unter Anwendung der Formel (7) für α leitete Jäger, l. c. p. 20, nach dieser Methode zum erstenmal das zweite Berichtigungsglied in der Druckerhöhungsformel (13) ab. Boltzmann berechnete bis einschließlich Berichtigungsglieder der Ordnung $(b:v)^3$ — vgl. Anm. l. p. 777, l. c. 2 — den für den Mittelpunkt eines neu hinzugekommenen Moleküls verfügbaren Raum im Gefäße, worin das Gas eingeschlossen ist, und mit Hilfe desselben einen Ausdruck für die Entropie des Gases. Aus der allgemeinen thermodynamischen Definitionsgleichung der Entropie erhielt er dann zum erstenmal die Formel (13) mit sämtlichen Berichtigungsgliedern. Diese Ableitung scheint von jeder Annahme über die Stoßzahl unabhängig zu sein.

Wir wenden uns nun wieder unserem Falle zu, wo bei der Bewegung der stoßenden Fläche im Diagramm 2 ein ersparter Wegteil von der relativen Größe $2b:v$ vorhanden ist. Unter Anwendung der obengenannten, unzweifelhaft richtigen Betrachtungsweise von Jäger und Kohnstamm können wir dann sagen, daß die stoßende Fläche durch die Ausdehnung der Moleküle eine im Verhältnis $1 + 2b:v$ vergrößerte Geschwindigkeit erhalten hat und somit auch in der Zeiteinheit die größere Anzahl Stöße

$$(14) \quad P = \frac{\pi \sigma^2 V n}{v} \left(1 + \frac{2b}{v} \right)$$

ausführt.

§ 3. Ersatz der Deckungssphäre durch ihre senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche.

Bei der Ableitung der Formel (14) haben wir die Stöße der halbsphärischen Vorderseite der Deckungssphäre gegen die festen Molekülmittelpunkte betrachtet. Insbesondere in Betracht der Kohnstamm'schen, in § 1 (p. 775) erwähnten Bemerkung über die van der Waals'sche Berichtigung der Stoßzahl für das Molekularvolumen möge aber auch untersucht werden, ob das Resultat noch besteht, wenn diese Vorderseite durch eine senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche durch die Deckungssphäre ersetzt wird. Der Durchschnitt dieser Kreisfläche mit der Ebene der Zeichnung in Fig. 1 liegt anfänglich in ac und beim ersten Stoß der Deckungssphäre — mit dem Molekülmittelpunkt M_1 — in bd ; während der unendlich kurzen Zeit, welche dieser Stoß beansprucht, dreht sie sich ferner aus der Stellung bd in die Stellung fh um. Beim beginnenden Stoß der Deckungssphäre gegen den Molekülmittelpunkt M_2 befindet sich die Kreisfläche in gk und dreht sich hier augenblicklich in die neue Lage lo um. Wenn schließlich der Stoß gegen den Punkt M_3 einsetzt, hat sie die Lage np erreicht usw.

Bei der Bewegung der Deckungssphäre zwischen den Molekülmittelpunkten stößt also die betreffende Kreisfläche überhaupt nicht gegen dieselben. Um eine stetige Bewegung der stoßenden Fläche von dem einen gestoßenen Molekülmittelpunkt bis zum anderen zu erhalten, muß man sich in diesem Falle denken, daß die Kreisfläche von der Stellung bd beim

beginnenden Stoß der Deckungssphäre gegen M_1 ihre vorige Bewegung fortsetzt, bis die Lage $b' d'$ erreicht wird, dann eine plötzliche Umdrehung in die neue Lage $f' h'$ erfährt und danach sich stetig bis zur Lage $g' k'$ fortbewegt. Hier erfährt die Kreisfläche wieder eine plötzliche Umdrehung in die Lage $l' o'$ und bewegt sich von da ab stetig in der neuen Richtung bis zur Lage $n' p'$ usw.

Eine solche Bewegung der Kreisfläche stimmt nun aber nicht mit den tatsächlichen Verhältnissen überein, sondern es wird in der Umgebung von M_1 die Strecke zwischen den Lagen bd und $b' d'$ und die zwischen $f' h'$ und fh , d. h. in Summa eine Strecke gleich $M_1 m_1$ mit unendlicher Geschwindigkeit durchlaufen; in der Umgebung von M_2 gilt dasselbe für eine Strecke gleich $M_2 m_2$. Diese Wegstrecken sind gleich den Sprüngen bei der Bewegung der halbsphärischen Vorderseite der Deckungssphäre nach ihrem Stoße gegen M_1 bzw. M_2 .

Wir vernachlässigen aber zunächst diese Berichtigung des gedachten Vorganges und bemerken, daß die Kreisfläche von dem Anfang der Bewegung bis zum Stoße gegen M_1 , zwischen den Stößen gegen M_1 und M_2 und zwischen den Stößen gegen M_2 und M_3 die Volumina $ab' d' ca$, $f' g' k' h' f'$ bzw. $l' n' p' o' l'$ beschreibt. Wir denken uns ferner auch die Volumina zwischen den Stößen gegen M_3 und M_4 , M_4 und M_5 usw. und schließlich das Volumen zwischen dem letzten Stoß gegen M_p und dem Ende der Bewegung in Z_{p+1} konstruiert. Es mögen ferner die verschiedenen Volumina um die Stoßpunkte so gedreht werden, daß sie sich aneinander ohne Zwischenraum anschließen; es ergibt sich dann ein Diagramm nach Art von Fig. 2, wo nur die halbsphärische Vorderseite der Deckungssphäre in ihren sukzessiven Lagen durch eine senkrecht zur Bewegungsrichtung ($Z_0 Z_{p+1}$) gelegte größte Kreisfläche durch Z_0 , M_1 , M_2 , M_3 , . . . M_p , bzw. Z_{p+1} ersetzt ist.¹⁾

Eine solche Änderung des Diagramms kann nun aber offenbar keine Änderung der mit Hilfe desselben berechneten (unberichtigten) Stoßzahl (1) bewirken. Berücksichtigen wir ferner den Umstand, daß die beiden stoßenden Flächen in Wirklichkeit nicht die von dem Diagramm veranschaulichte stetige Bewegung ausführen, so ist, wie bereits bemerkt, der

1) Vgl. J. D. van der Waals, *Kontinuität* 1. Aufl. p. 44. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 43. Leipzig 1899.

Sprung der Kreisfläche in der Umgebung jedes Molekülmittelpunktes von ganz derselben Größe wie der entsprechende Sprung der Vorderseite unmittelbar nach der Passage des Punktes.

Ein bloßer Ersatz der halbsphärischen Vorderseite der Deckungssphäre durch ihre senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche kann also gar keine Änderung der in § 2 abgeleiteten Formel (14) bewirken. Dieses Resultat stimmt in der Tat mit der oben erwähnten Untersuchung von Kohnstamm überein.

Schließlich möge noch bemerkt werden, daß eine Betrachtung der Stöße eines beweglichen Punktes gegen feste Deckungssphären — d. h. eine genaue Nachahmung der Voraussetzungen von Clausius — gleichfalls zur Formel (14) führt.

§ 4. Ersatz der festen, regellos verteilten Molekülmittelpunkte durch Punkte, welche in Bewegung sind und sich einander nur bis zum Abstände σ nähern können.

Die Stoßzahl (14) ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Deckungssphäre eines sich bewegenden Moleküls an regellos verteilte, feste Punkte — die Mittelpunkte der übrigen Moleküle — anprallt, und daß dabei nur die Richtung, aber nicht die Größe V ihrer Geschwindigkeit geändert wird.

Wir denken uns nun diese Molekülmittelpunkte von ihren vorigen festen Lagen losgemacht und schreiben zudem vor, daß jeder derselben nicht nur dem Mittelpunkte des vorigen beweglichen Moleküls, sondern allen übrigen Molekülmittelpunkten überhaupt nicht näher kommen kann als bis zum Abstände σ . Sämtliche Moleküle geraten dann in Bewegung und erhalten Geschwindigkeiten, welche bei jedem Stoß sich sowohl nach Größe wie nach Richtung ändern, aber durchschnittlich — über eine genügend lange Zeit gemessen — denselben Wert \bar{V} haben. Um diesen Umständen Rechnung zu tragen, ist zunächst, in Übereinstimmung mit dem Clausius'schen Übergange von der Formel (5) zu (6), der Hauptfaktor von (14) so zu berichtigen, daß die vorige konstante Geschwindigkeit V der Deckungssphäre durch die mittlere relative Geschwindigkeit \bar{r} zweier Moleküle ersetzt wird.

Nach der durchgeführten Änderung des in §§ 2 und 3 behandelten Spezialfalles ist aber auch nicht der Berichtigungsfaktor von (14) richtig. Denn nunmehr hat man ja den sämtlichen Molekülen auch eine freie Weglänge oder Stoßzahl beizulegen. Der im Vorhergehenden berechnete Sprung vorwärts von der mittleren Größe (11), welchen die Vorderseite der beweglichen Deckungssphäre beim Stoß gegen einen als fest angenommenen Molekülmittelpunkt machte, ist solchenfalls nur zu seinem halben Wert der stoßenden Deckungssphäre selbst zuzurechnen; die andere Hälfte kommt auf den gestoßenen Molekülmittelpunkt. Berücksichtigt man auch diese Tatsache, so tritt an Stelle von Formel (14):

$$(15) \quad P = \frac{\pi \sigma^2 n \bar{r}}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right).$$

Eine solche Auffassung des Einflusses der Beweglichkeit und Ausdehnung des gestoßenen Moleküls auf die Korrektur in (14) stimmt vollkommen mit derjenigen überein, welche von van der Waals bei seiner Kritik der ersten Clausius'schen Berichtigung der Formeln (2) ausgesprochen wurde, und worüber in § 1 (p. 772) berichtet ist.¹⁾

Der betreffende Umstand läßt sich übrigens auch auf folgende Weise veranschaulichen. Wir betrachten wieder die festen Molekülmittelpunkte und die zwischen ihnen sich bewegende Deckungssphäre und greifen einen dieser Punkte — *M* in Fig. 3 — heraus. Nach der Annahme der regellosen Verteilung der genannten Punkte befindet sich dann *M* durchschnittlich in keiner ausgezeichneten Stellung gegenüber den umgebenden Molekülmittelpunkten. Daraus folgt aber unmittelbar, daß die gegen diesen Punkt mit der Geschwindigkeit *V* stoßende Deckungssphäre *Z* — mit endlicher Ausdehnung — nicht dieselbe Eigenschaft haben kann. Denkt man sich also den Molekülmittelpunkt *M* durch eine Deckungssphäre *Z'* und die Deckungssphäre *Z* durch einen Molekülmittelpunkt *M'* ersetzt²⁾, so läßt sich eine solche Veränderung

1) Vgl. auch das am Ende von Anm. 2. p. 772 Gesagte.

2) In diesem Falle ist — mit beibehaltener Geschwindigkeit *V* — der Stoß zwischen Deckungssphäre (*Z'*) und Molekülmittelpunkt (*M'*) soeben vollendet, und die Deckungssphäre entfernt sich von dem Punkte.

nicht ohne weiteres durchführen, denn dazu ist noch erforderlich, um die Forderung der regellosen Verteilung der Molekülmittelpunkte fortwährend zu erfüllen, daß dem Systeme $M'Z'$ von Molekülmittelpunkt und Deckungssphäre eine Verschiebung von der Größe $M'Z' = \sigma$ in der Richtung von M' nach Z' erteilt wird (so daß M' in M fällt).

Stellen wir uns aber vor, daß auch die bisher als fest angenommenen, punktförmigen Moleküle sich bewegen und Ausdehnung im Raume haben, so ist jedes derselben als völlig gleichgestellt mit der ihn berührenden Deckungssphäre anzunehmen und muß durch dieselbe unmittelbar ersetzt werden können. Mit anderen Worten, das System MZ nimmt dann, als ein Ganzes betrachtet, eine regellose Lage gegenüber den umgebenden Molekülmittelpunkten ein, was offenbar einer Verschiebung desselben aus der Lage in Fig. 3 um die Strecke $ZM:2 = \sigma:2$ in der Richtung von Z nach M entspricht. Bezeichnen wir mit β den Winkel zwischen dieser Richtung und der Geschwindigkeitsrichtung ZV , so ist die mittlere Projektion der betreffenden Verschiebung auf die Geschwindigkeitsrichtung, unter Beachtung der Wahrscheinlichkeit der Befindlichkeit von M innerhalb eines gegebenen Elementes der Oberfläche der Deckungssphäre, gleich

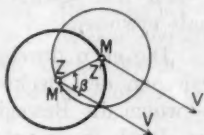


Fig. 3.

$$\frac{1}{\pi \sigma^3} \int_0^{\pi/2} \cos \beta \cdot 2 \pi \sigma^2 \sin \beta \cos \beta d\beta = \frac{\sigma}{3}.$$

Die mittlere Projektion derselben Verschiebung auf die Richtung der Geschwindigkeit nach dem Stoß ist gleich groß, aber entgegengesetzt dieser Geschwindigkeit gerichtet.

Die eben besprochene Veränderung jenes Vorganges, welcher dem Diagramm 2 zugrunde liegt, läßt sich auf folgende Weise ausdrücken. Denken wir uns im betreffenden Diagramm die Vorderseite der Deckungssphäre gleich vor dem Stoße gegen einen Molekülmittelpunkt M , so tritt in Wirklichkeit an Stelle der unendlich kleinen Wegstrecke der Vorderseite bis zur Berührung mit M_1 eine endliche Wegstrecke von der Größe $\sigma:3$ (welche mit der Geschwindigkeit V zu durchlaufen ist);

hat ferner die Vorderseite, nach Vollendung des Stoßes gegen M , sich eine unendlich kleine Strecke fortbewegt, so entspricht in Wirklichkeit auch dieser eine endliche Strecke von gleicher Größe. Um Übereinstimmung mit den tatsächlichen Verhältnissen zu erhalten, kann man also so verfahren, daß jedesmal, wenn die Vorderseite in Fig. 2 einen Molekülmittelpunkt M passiert, ihr eine plötzliche Verschiebung von der Größe $2\sigma:3$ *entgegengesetzt* der Bewegungsrichtung erteilt wird. Zählen wir ferner diese Verschiebung mit der vorher berechneten plötzlichen Verschiebung (11) in der Bewegungsrichtung zusammen, so ergibt sich die resultierende Verschiebung $2\sigma:3$ in der Bewegungsrichtung. Hierdurch wird das Berichtigungsglied der Klammer von (14) auf den halben Wert gebracht, d. h. die Gültigkeit von (15) ist nochmals erwiesen.

Die eben durchgeführte Betrachtung über die Begegnung zwischen der Deckungssphäre und einem Molekülmittelpunkt — wobei die Beweglichkeit des letzteren und die Ausdehnung des durch ihn repräsentierten Moleküls in der Weise berücksichtigt wurde, daß dem Systeme aus Deckungssphäre und Molekülmittelpunkt eine molekular ungeordnete Stellung erteilt wurde — ist nun aber in gewisser Hinsicht zu vervollständigen. Studieren wir nämlich, in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment, die Verteilung der (beweglichen) Molekülmittelpunkte in der Umgebung unserer Deckungssphäre teils unter der Annahme, daß dieselben völlig regellos im Raume ausgebreitet sind, und teils unter Berücksichtigung, daß sie sich einander nur bis zum Abstände σ nähern können, so ergibt sich, nach dem bereits in § 1 (p. 774) Gesagten, daß die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit eines Molekülmittelpunktes unmittelbar an der Oberfläche der Deckungssphäre in diesem Falle größer ist als in jenem, und zwar im Verhältnis κ , wo κ in bisher erreichter Annäherung durch die Formel (10) ausgedrückt ist.

Die aus den Formeln (7) und (10) hervorgehende Stoßzahl berücksichtigt nun auch diesen Umstand und in der Weise, daß die unkorrigierte Form (2) der Stoßzahl einfach mit dem betreffenden κ multipliziert wird. Nach dieser Auffassung hat man sich also zu denken, daß die Deckungssphäre jederzeit sich in einer Umgebung von Molekülmittelpunkten bewegt, deren

Anzahl pro Volumeneinheit im Verhältnis κ vergrößert ist (und daß dabei ihre Vorderseite wie vorher eine stetige Bewegung von dem einen Punkte bis zum anderen ausführt). Wie in § 1 (p. 775) bemerkt ist, wird in der Tat die Boltzmannsche Berechnung der Stoßzahl explicite in solcher Weise geführt.

Um in demselben Sinne eine schließliche Berichtigung des ursprünglichen Diagrammes 2 zu erhalten, haben wir uns also vorzustellen, daß das von der Vorderseite der Deckungssphäre bei ihrer stetigen Bewegung in der Zeiteinheit durchlaufene Volumen $\pi \sigma^2 V$ eine im Verhältnis κ größere Anzahl Molekülmittelpunkte als vorher enthält, d. h. daß diese Anzahl nunmehr gleich $\kappa \pi \sigma^2 V n : v$ ist; die bei dieser Bewegung von der Vorderseite ausgeführte Anzahl Stöße wird also gleich groß. Bei jedem von diesen Stößen wird ferner ein Teil des Weges erspart, welcher, unter Berücksichtigung der obigen Berichtigung des Wertes (11), gleich $2\sigma : 3$ anzunehmen ist. Der gesamte in der Zeiteinheit ersparte Weg ist also gleich

$$\frac{\kappa \pi \sigma^2 V n}{v} \cdot \frac{2\sigma}{3} = \frac{\kappa b V}{v}$$

oder, in relativem Maße ausgedrückt, gleich $\kappa b : V$. In derselben Weise, welche bei der Ableitung der Formel (14) Verfahren wurde, hat man also hier mit einer im Verhältnis

$$(16) \quad 1 + \frac{b}{v} \kappa$$

vergrößerten Geschwindigkeit der Vorderseite zu rechnen. In demselben Verhältnis erhöht sich dann auch die Stoßzahl.

Durch die Zahl (16) ist mithin der Korrektionsfaktor der Formel (15) zu ersetzen, wodurch sich als endgültiger Ausdruck für die Stoßzahl ergibt:

$$\begin{aligned} P &= \frac{\pi \sigma^2 n \bar{r}}{v} \left(1 + \frac{b}{v} \kappa \right) \\ &= \frac{\pi \sigma^2 n \bar{r}}{v} \left(1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8} \frac{b^2}{v^2} + 0,2869 \frac{b^3}{v^3} \right). \end{aligned}$$

In der Form der van der Waalsschen Stoßzahl (4) geschrieben, wird derselbe

$$P = \pi \sigma^2 n \bar{r} \frac{1}{v - b \left(1 - \frac{3}{8} \frac{b}{v} + 0,0369 \frac{b^2}{v^2} \right)}$$

In erster Annäherung stimmen also die beiden Formeln miteinander überein.

§ 5. **Bemerkung über den Zusammenhang zwischen Gasdruck und molekularer Weglänge.**

Das Verhältnis (16), in dem die Geschwindigkeit der stoßenden Fläche und die Stoßzahl sich infolge der Ausdehnung der Moleküle erhöht hat, deckt sich vollständig mit der von Jäger und Kohnstamm auf analoge Weise berechneten Zahl (18), welche ausdrückt, wie viel mal schneller die Bewegungsgröße sich aus derselben Ursache bewegt oder wie viel größer der Gasdruck geworden ist. Es ergibt sich also, daß der Gasdruck direkt proportional der Stoßzahl der Moleküle oder umgekehrt proportional ihrer mittleren Weglänge ist.

Bei der ursprünglichen Ableitung seiner berühmten Zustandsgleichung nahm nun van der Waals¹⁾ tatsächlich die Gültigkeit dieses Satzes an und erhielt mit Hilfe desselben unmittelbar aus (4) den für das Molekularvolumen in erster Annäherung berichtigten Gasdruck. Von den meisten Forschern ist aber die Richtigkeit dieser Ableitung angezweifelt oder bestritten worden. Korteweg²⁾, welcher jedoch, wie vorher erwähnt (p. 772), bezüglich der Berichtigung der Stoßzahl für die molekulare Ausdehnung derselben Auffassung wie van der Waals ist — und auch die erste genaue Ableitung seiner Formel (4) gegeben hat — sagt über den betreffenden Satz, obwohl er „seine Richtigkeit, die durch das bei der direkten

1) J. D. van der Waals, Diss. Leiden 1873; Beibl. zu Wied. Ann. 1. p. 12. 1877; Kontinuität 1. Aufl. p. 44, 56. Leipzig 1881; 2. Aufl. 1. p. 43, 55. Leipzig 1899.

2) D. J. Korteweg, Wied. Ann. 12. p. 140. 1881. Vgl. auch Nature 45. p. 153. 1891.

Berechnung erhaltene Resultat bestätigt wird, nicht bestreiten will“, daß der Gasdruck nicht durch die Anzahl der gegenseitigen Stöße der Moleküle im Innern des Gases, sondern durch die Anzahl Stöße der Moleküle an die Wand bestimmt wird, und daß beide Zahlen nicht notwendig proportional miteinander sich ändern. O. E. Meyer¹⁾, der sich gleichfalls (vgl. p. 774) dem Ausdrucke (4) anschließt, denkt sich die Möglichkeit, daß die Volumenkorrektur (b) in der van der Waalschen Zustandsgleichung durch die aus der Clausiussehen Formel (7) für die Stoßzahl hervorgehende Volumenkorrektur ($5b:8$) zu ersetzen ist. Insbesondere mit Rücksicht auf eine Arbeit von van der Waals jr.²⁾ — in welcher auch Betrachtungen über Wandstöße und Stöße im Innern des Gases vorkommen — findet aber andererseits Kohnstamm³⁾ es außer allem Zweifel, daß die Annahme der direkten Proportionalität des Gasdruckes und der Stoßzahl im Innern nicht stichhaltig ist. Es scheint jedoch, als ob van der Waals, trotz aller Kritik, nie von der Unrichtigkeit seiner anfänglichen Auffassung überzeugt worden ist.⁴⁾

§ 6. Zusammenfassung.

1. Die Wahrscheinlichkeit, daß in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment der Mittelpunkt eines Moleküls innerhalb einer sehr dünnen, die Deckungssphäre eines anderen Moleküls umschließenden Kugelschale liegt, wird infolge der Ausdehnung der Moleküle im Verhältnis $\alpha = 1 + a_1(b:v) + a_2(b:v)^2 + \dots$ gesteigert. In dieser Entwicklung berechnet

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase 2. Aufl. p. 328. Breslau 1899. Früher, Kinetische Theorie d. Gase 1. Aufl. p. 229. Breslau 1877, hatte er jedoch die van der Waals'sche Annahme unbedingt für richtig gehalten (wendete aber dabei als gemeinsame Volumenkorrektur $\sqrt{2}b$ an).

2) J. D. van der Waals jr., Proc. Amst. 5 II. p. 487. 1903; Arch. Néerl. (2) 8. p. 285. 1903; Physik. Zeitschr. 5. p. 20. 1904.

3) Ph. Kohnstamm, Proc. Amst. 6 II. p. 797. 1904; Journ. chim. phys. 3. p. 174. 1905. — Vgl. auch J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung, p. 215ff., 225ff. Braunschweig 1907.

4) Vgl. J. D. van der Waals, Proc. Amst. 15 II. p. 1134. 1913; „Weiteres zur Zustandsgleichung“, p. 37. Leipzig 1913.

Boltzmann den Wert von $a_1 (= 5:8)$; durch spätere Untersuchungen von ihm selbst und von van Laar und Happel ist auch der Wert von $a_2 (= 0,2869)$ als sichergestellt zu betrachten. Die Berechnung der Stoßzahl wird ferner von Boltzmann so geführt, als ob sich die Deckungssphäre stets in einer Umgebung von Molekülmittelpunkten bewegt, in der die Anzahl Punkte pro Volumeneinheit gleich $\kappa n:v$ ist. Hierdurch wird die für das Molekularvolumen unberichtigte Stoßzahl ganz einfach mit κ multipliziert. Das erste Berichtigungsglied dieser korrigierten Stoßzahl ist vorher von Clausius und Jäger angegeben worden.

2. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst, nach dem Vorgange von Clausius, derjenige vereinfachte Fall betrachtet, wo nur ein einziges Molekül sich mit konstanter Geschwindigkeit V bewegt, während alle übrigen Moleküle in festen Lagen beharren. Das sich bewegende Molekül ist dabei durch seine Deckungssphäre repräsentiert, und die festen Moleküle sind durch bloße Punkte — die Molekülmittelpunkte — mit völlig regelloser Verteilung über den vom Gase eingenommenen Raum ersetzt. Im Laufe der Zeiteinheit wird ferner die Deckungssphäre in ihrer Bewegung zwischen den festen Punkten verfolgt. Um aus dieser Bewegung die von Clausius für den betreffenden Fall abgeleitete Stoßzahl ($\pi \sigma^2 V n:v$) zu erhalten, ist es nun notwendig, eine stetige Bewegung der Vorderseite — der in der Bewegungsrichtung liegenden Seite — der Deckungssphäre von dem einen gestoßenen Molekülmittelpunkte bis zum anderen anzunehmen. Die einzige hierbei mögliche Unstetigkeit ist die plötzliche Richtungsänderung der Geschwindigkeit und die sie begleitende plötzliche Drehung der Vorderseite um den gestoßenen Molekülmittelpunkt bei den unendlich schnell ablaufenden Stößen. Es ergibt sich aber, daß diese stetige Bewegung der Vorderseite in Wirklichkeit nicht existiert, sondern daß die Vorderseite bei jedem Stoß einen Sprung vorwärts macht (von der mittleren Größe $4\sigma:3$). Bei der wirklich vorhandenen Bewegung der Vorderseite wird also ein Teil des Weges „erspart“, und hat derselbe, in relativem Maße ausgedrückt, den Wert $2b:v$. Dieser ersparte Wegteil ist mit dem von Korteweg für die Annäherung der Moleküle an eine im Gase gelegte „Stoßebene“ berechneten ersparten Wegteil vom relativen Werte

$b:v$ oder mit der von Jäger und Kohnstamm abgeleiteten, gleich großen „Förderung“ der Bewegungsgröße zu vergleichen. Nach dem Vorgange der beiden letztgenannten Forscher müssen wir dann, um dem betreffenden Umstand Rechnung zu tragen, mit einer im Verhältnis $1 + 2b:v$ vergrößerten Geschwindigkeit der stoßenden Fläche rechnen. Dadurch wird die Stoßzahl in demselben Verhältnis gesteigert.

3. Ein Ersatz der halbsphärischen Vorderseite der Deckungssphäre durch ihre senkrecht zur Bewegungsrichtung gelegte größte Kreisfläche bewirkt keine Änderung des Resultates in Absatz 2, was in Übereinstimmung mit einer Bemerkung von Kohnstamm über die van der Waals'sche Berichtigung der Stoßzahl für das Molekularvolumen steht. Denkt man sich statt der beweglichen Deckungssphäre einen sich bewegenden Punkt und statt der festen Punkte feste Deckungssphären (wie bei der Behandlung des vorliegenden Spezialfalles von Clausius), so ist das Ergebnis gleichfalls dasselbe.

4. Unter der Annahme, daß sämtliche Moleküle sich bewegen und Ausdehnung im Raume haben, muß aber, nach dem Vorgange von van der Waals, der ersparte Wegteil $2b:v$ in Absatz 2 nur zu seinem halben Wert der stoßenden Deckungssphäre zugerechnet werden; die andere Hälfte kommt auf den gestoßenen Molekülmittelpunkt. Eine Annahme, daß nicht, wie vorher, der Mittelpunkt selbst, sondern das System aus diesem Punkte und der in Berührung damit stehenden — stoßenden — Deckungssphäre eine molekular ungeordnete Lage im Verhältnis zu den umgebenden Molekülmittelpunkten einnimmt, ergibt dasselbe Resultat.

5. Um dem in Absatz 1 erörterten Umstand Rechnung zu tragen, hat man, im Sinne der Boltzmann'schen Ableitung der Stoßzahl, sich zu denken, daß die stoßende Fläche bei ihrer gedachten stetigen Bewegung zwischen den Molekülmittelpunkten eine κ mal größere Anzahl Stöße als vorher in derselben Zeit ausführt. In demselben Verhältnis wächst dann auch der ersparte Wegteil, und wird also dieser, in Anbetracht der Berichtigung in Absatz 4, gleich $\kappa b:v$. Unter Anwendung der Schlußart in Absatz 2 können wir mithin sagen, daß die Geschwindigkeit der stoßenden Fläche und solchenfalls auch die Stoßzahl infolge der Ausdehnung der Moleküle im Verhältnis $1 + \kappa b:v$ gesteigert ist.

6. Die in Absatz 5 angegebene Erhöhung der Stoßzahl infolge der Ausdehnung der Moleküle gilt auch für die durch denselben Umstand verursachte Erhöhung des Druckes des Gases. Es ergibt sich also, daß der Gasdruck und die Stoßzahl (der Moleküle im Innern des Gases) einander proportionale Größen sind, was von van der Waals bei der ursprünglichen Ableitung seiner Zustandsgleichung angenommen wurde — und augenscheinlich fortwährend angenommen wird — aber von den meisten anderen Forschern bestritten worden ist.

Stockholm, Oktober 1916.

(Eingegangen 7. November 1916.)

